



(19)

Europäisches Patentamt  
European Patent Office  
Office européen des brevets



(11)

EP 1 018 508 A1

(12)

## DEMANDE DE BREVET EUROPEEN

(43) Date de publication:  
12.07.2000 Bulletin 2000/28

(51) Int Cl.7: C07D 233/61, A61K 7/13

(21) Numéro de dépôt: 99403168.0

(22) Date de dépôt: 16.12.1999

(84) Etats contractants désignés:  
AT BE CH CY DE DK ES FI FR GB GR IE IT LI LU  
MC NL PT SE  
Etats d'extension désignés:  
AL LT LV MK RO SI

(30) Priorité: 08.01.1999 FR 9900150

(71) Demandeur: L'OREAL  
75008 Paris (FR)

(72) Inventeurs:  
• Genet, Alain  
93600 Aulnay Sous Bois (FR)  
• Lagrange, Alain  
77700 Coupvray (FR)

(74) Mandataire: Mlszputen, Laurent  
L'OREAL-DPI  
6 rue Bertrand Sincholle  
92585 Clichy Cédex (FR)

(54) **Nitrophenylenediamines cationiques monobenzéniques, leur utilisation pour la teinture des fibres kératiniques, compositions tinctoriales les renfermant et procédés de teinture**

(57) L'invention concerne des nitrophénylenediamines cationiques monobenzéniques dont au moins une charge cationique est délocalisée sur un hétérocycle polyazoté insaturé à 5 chaînons, leur utilisation à titre

de colorant direct dans des compositions de teinture pour matières kératiniques, en particulier pour fibres kératiniques humaines telles que les cheveux, les compositions de teinture les renfermant, et les procédés de teinture mettant en oeuvre ces compositions.

EP 1 018 508 A1

**Description**

[0001] La présente invention concerne des nitrophénylenediamines monobenzéniques comportant au moins un 5 groupement cationique choisi parmi des chaînes aliphatiques comportant au moins une charge cationique délocalisée sur un hétérocycle polyazoté insaturé à 5 chaînons, leur utilisation à titre de colorant direct dans les applications de teinture des matières kératiniques, en particulier des fibres kératiniques humaines, et notamment les cheveux, et plus particulièrement les compositions de teinture les renfermant.

[0002] Il est connu de teindre les fibres kératiniques, et en particulier les cheveux, avec des compositions tinctoriales 10 contenant des colorants directs, c'est-à-dire des molécules colorantes ayant une affinité pour lesdites fibres. Le procédé de teinture qui les met en oeuvre est un procédé dit de coloration directe qui consiste à laisser pauser les colorants directs sur les fibres, puis à les rincer. Les colorations qui en résultent sont des colorations temporaires ou semi-permanentes, car la nature des interactions qui lient les colorants directs à la fibre kératinique, et leur désorption de la surface et/ou du coeur de la fibre sont responsables de leur faible puissance tinctoriale et de leur mauvaise tenue aux lavages ou à la transpiration.

[0003] Parmi les colorants directs connus, on a certes déjà décrit des nitrophénylenediamines cationiques mais leur charge cationique est localisée sur l'atome d'azote d'une chaîne aliphatique ou d'un hétérocycle monoazoté. De telles nitrophénylenediamines sont par exemple décrites dans les brevets anglais N°- 1 164 824 et américain N°- 4 018 556.

[0004] Cependant, en teinture capillaire, on recherche en permanence des colorants directs qui présentent des caractéristiques toujours plus performantes.

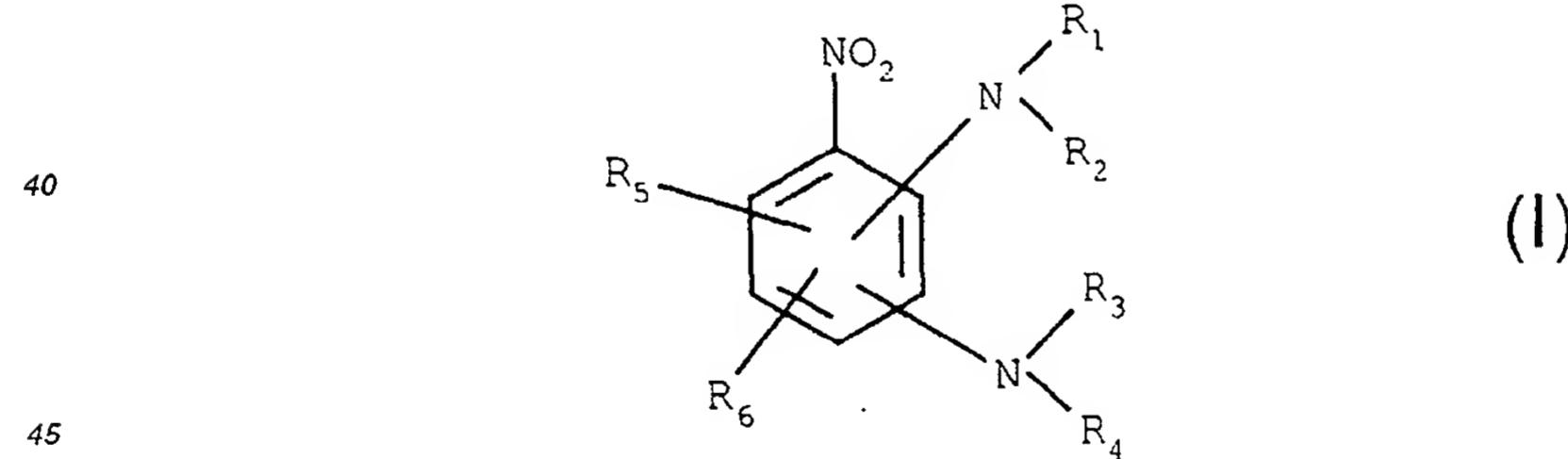
[0005] C'est donc après d'importantes recherches menées sur la question que la demanderesse vient maintenant de découvrir de façon tout à fait inattendue et surprenante, de nouvelles nitrophénylenediamines cationiques monobenzéniques, dont au moins une charge cationique est délocalisée sur un hétérocycle polyazoté insaturé à 5 chaînons et comportant donc au moins un groupement cationique Z, Z étant choisi parmi des chaînes aliphatiques quaternisées, des chaînes aliphatiques comportant au moins un cycle saturé quaternisé et des chaînes aliphatiques comportant au moins un cycle insaturé quaternisé.

[0006] Cette nouvelle famille de colorants présente la particularité très avantageuse d'une plus grande solubilité dans les milieux de teinture, et ces nouveaux colorants engendrent des teintures, par coloration directe, dotées d'une puissance et d'une résistance (aux diverses agressions que peuvent subir les cheveux : lumière, frottement, intempéries, shampooings, transpiration) notablement améliorée, par rapport à celles des teintures réalisées avec des nitrophénylenediamines cationiques connues de l'art antérieur dont la charge cationique est localisée sur l'atome d'azote d'une chaîne aliphatique ou d'un hétérocycle monoazoté.

[0007] Cette découverte est à la base de la présente invention.

[0008] La présente invention a ainsi pour objet les nitrophénylenediamines cationiques monobenzéniques de formule (I) suivante :

35



formule dans laquelle,

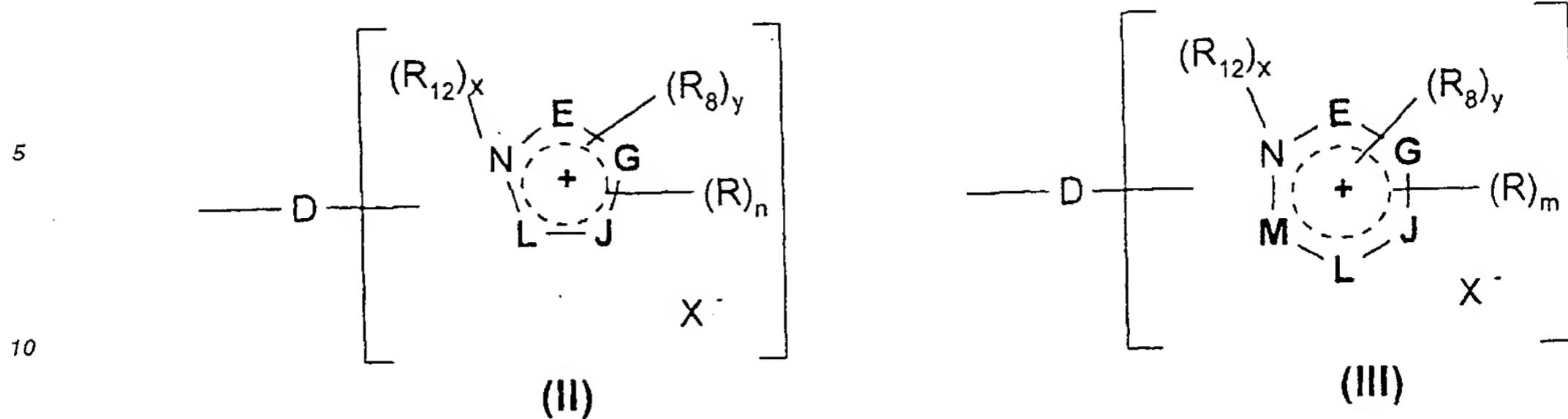
- 50 •  $R_1$ ,  $R_2$ ,  $R_3$ , et  $R_4$ , qui peuvent être identiques ou différents, représentent un atome d'hydrogène ; un groupement Z défini ci-après ; un radical alkyle en  $C_1-C_6$  ; un radical monohydroxyalkyle en  $C_1-C_6$  ; un radical polyhydroxyalkyle en  $C_2-C_6$  ; un radical alcoxy( $C_1-C_6$ )alkyle en  $C_1-C_6$  ; un radical aryle ; un radical benzyle ; un radical cyanoalkyle en  $C_1-C_6$  ; un radical carbamylalkyle en  $C_1-C_6$  ; un radical N-alkyl( $C_1-C_6$ )carbamylalkyle en  $C_1-C_6$  ; un radical N, N-dialkyl( $C_1-C_6$ )carbamylalkyle en  $C_1-C_6$  ; un radical thiocarbamylalkyle en  $C_1-C_6$  ; un radical trifluoroalkyle en  $C_1-C_6$  ; un radical sulfoalkyle en  $C_1-C_6$  ; un radical alkyl( $C_1-C_6$ )carboxyalkyle en  $C_1-C_6$  ; un radical alkyl( $C_1-C_6$ )sulfinylalkyle en  $C_1-C_6$  ; un radical aminosulfonylalkyle en  $C_1-C_6$  ; un radical N-Z-aminosulfonylalkyle en  $C_1-C_6$  ; un radical N-alkyl( $C_1-C_6$ )aminosulfonylalkyle en  $C_1-C_6$  ; un radical N,N-dialkyl( $C_1-C_6$ )aminosulfonylalkyle en  $C_1-C_6$  ; un radical alkyl( $C_1-C_6$ )carbonylalkyle en  $C_1-C_6$  ; un radical aminoalkyle en  $C_1-C_6$  dont l'alkyle est substitué
- 55

ou non substitué par un ou plusieurs radicaux hydroxy ; un radical aminoalkyle(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>) dont l'alkyle est substitué ou non substitué par un ou plusieurs radicaux hydroxy et dont l'amine est substituée par un ou deux radicaux, identiques ou différents, choisis parmi les radicaux alkyle, monohydroxyalkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, polyhydroxyalkyle en C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>, alkyl(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)carbonyle, carbamyle, N-alkyl(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)carbamyle ou N,N-dialkyl(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)carbamyle, alkyl(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)sulfonyle, formyle, trifluoroalkyl(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)carbonyle, alkyl(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)carboxy, thiocarbamyle, ou par un groupement Z défini ci-après, ou pouvant former ensemble, avec l'atome d'azote auquel ils sont rattachés, un cycle à 5 ou 6 chaînons, carboné, ou contenant un ou plusieurs hétéroatomes ;

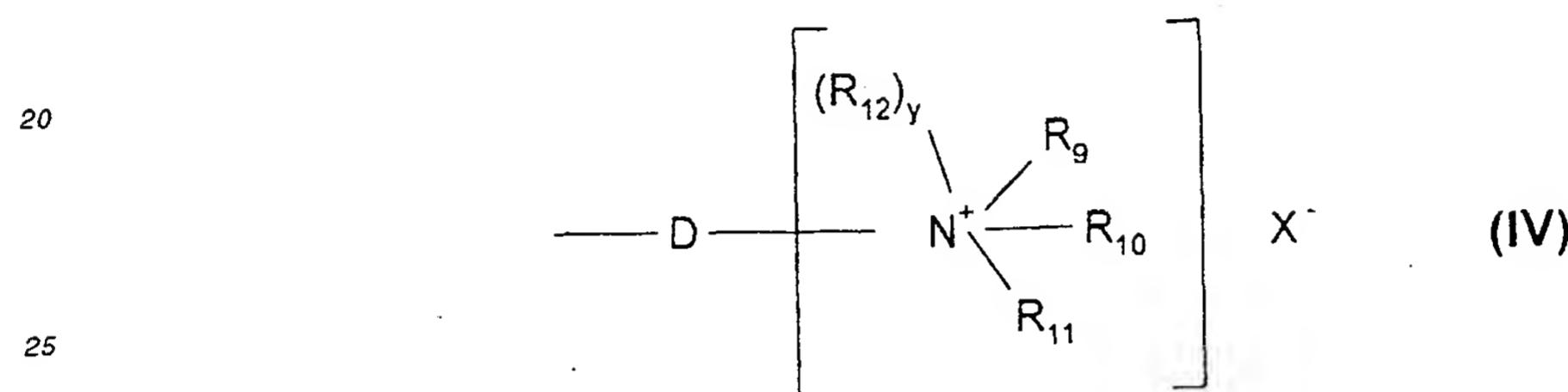
- R<sub>5</sub>, R<sub>6</sub>, qui peuvent être identiques ou différents, représentent un atome d'hydrogène ; un atome d'halogène ; un groupement Z défini ci-après ; un radical alkyl(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>) carbonyle ; un radical aminoalkyl(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)carbonyle ; un radical N-Z-aminoalkyl(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)carbonyle ; un radical N-alkyl(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)aminoalkyl(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)carbonyle ; un radical N,N-dialkyl(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)aminoalkyl(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)carbonyle ; un radical aminoalkyl(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)carbonylalkyle(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>) ; un radical N-Z-aminoalkyl(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)carbonylalkyle(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>) ; un radical N-alkyl(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)aminoalkyl(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)carbonylalkyle(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>) ; un radical N,N-dialkyl(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)aminoalkyl(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)carbonylalkyle(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>) ; un radical N,Z-aminoalkyl(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)carbonylalkyle(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>) ; un radical N-alkyl(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)aminoalkyl(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)carbonylalkyle(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>) ; un radical N,N-dialkyl(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)aminosulfonyle(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>) ; un radical carbamyle ; un radical N-alkyl(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)carbamyle ; un radical N,N-dialkyl(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)carbamyle ; un radical carbamylalkyle(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>) ; un radical N-alkyl(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)carbamylalkyle(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>) ; un radical N,N-dialkyl(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)carbamylalkyle(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>) ; un radical alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> ; un radical monohydroxyalkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> ; un radical polyhydroxyalkyle en C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub> ; un radical alcoxy(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> ; un radical trifluoroalkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> ; un radical cyano ; un radical aminoalkyle(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>) dont l'alkyle est substitué ou non substitué par un ou plusieurs radicaux hydroxy et dont l'amine est substituée ou non substituée par un ou deux radicaux, identiques ou différents, choisis parmi les radicaux alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, monohydroxyalkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, polyhydroxyalkyle en C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>, alkyl(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)carbonyle, carbamyle, N-alkyl(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)carbamyle ou N,N-dialkyl(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)carbamyle, alkyl(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)sulfonyle, formyle, trifluoroalkyl(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)carbonyle, alkyl(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)carboxy, thiocarbamyle, ou par un groupement Z défini ci-après ; un groupement OR<sub>7</sub> ou -SR<sub>7</sub> défini ci-après ; ou pouvant former ensemble, avec l'atome d'azote auquel ils sont rattachés, un cycle à 5 ou 6 chaînons, carboné, ou contenant un ou plusieurs hétéroatomes ;
- R<sub>7</sub> désigne un atome d'hydrogène ; un radical alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> ; un radical monohydroxyalkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> ; un radical polyhydroxyalkyle en C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub> ; un groupement Z ; un radical alcoxy(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> ; un radical aryle ; un radical benzyle ; un radical carboxyalkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> ; un radical alkyl(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)carboxyalkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> ; un radical cyanoalkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> ; un radical carbamylalkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> ; un radical N-alkyl(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)carbamylalkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> ; un radical N,N-dialkyl(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)carbamylalkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> ; un radical trifluoroalkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> ; un radical aminosulfonyle(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>) ; un radical N-Z-aminosulfonyle(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>) ; un radical N-alkyl(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)aminosulfonyle(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>) ; un radical N,N-dialkyl(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)aminosulfonyle(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>) ; un radical alkyl(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)sulfinylalkyle(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>) ; un radical alkyl(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)sulfonyle(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>) ; un radical alkyl(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)carbonylalkyle(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>) ; un radical aminoalkyle(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>) dont l'alkyle est substitué ou non substitué par un ou plusieurs radicaux hydroxy ; un radical aminoalkyle(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>) dont l'alkyle est substitué ou non substitué par un ou plusieurs radicaux hydroxy et dont l'amine est substituée par un ou deux radicaux, identiques ou différents, choisis parmi les radicaux alkyle(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>), monohydroxyalkyle(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>), polyhydroxyalkyle(C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>), alkyl(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)carbonyle, formyle, trifluoroalkyl(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)carbonyle, alkyl(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)carboxy, carbamyle, N-alkyl(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)carbamyle, N,N-dialkyl(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)carbamyle, thiocarbamyle, alkyl(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)sulfonyle, ou par un groupement Z défini ci-après ; ou pouvant former ensemble, avec l'atome d'azote auquel ils sont rattachés, un cycle à 5 ou 6 chaînons, carboné, ou contenant un ou plusieurs hétéroatomes ;
- Z est choisi parmi les groupements cationiques insaturés de formules (II) et (III) suivantes, et les groupements cationiques saturés de formule (IV) suivante :

50

55



15



30 dans lesquelles

- D est un bras de liaison qui représente une chaîne alkyle comportant de préférence de 1 à 14 atomes de carbone, linéaire ou ramifiée pouvant être interrompue par un ou plusieurs hétéroatomes tels que des atomes d'oxygène, de soufre ou d'azote, et pouvant être substituée par un ou plusieurs radicaux hydroxyle ou alcoxy en C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, et pouvant porter une ou plusieurs fonctions cétone ;
- les sommets E, G, J, L et M, identiques ou différents, représentent un atome de carbone, d'oxygène, de soufre ou d'azote ;
- n est un nombre entier compris entre 0 et 4 inclusivement ;
- m est un nombre entier compris entre 0 et 5 inclusivement ;
- les radicaux R, identiques ou différents, représentent un second groupement Z identique ou différent du premier groupement Z, un atome d'halogène, un radical hydroxyle, un radical alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, un radical monohydroxyalkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, un radical polyhydroxyalkyle en C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>, un radical nitro, un radical cyano, un radical cyanoalkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, un radical alcoxy en C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, un radical trialkyl(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)silanealkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, un radical amido, un radical C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, un radical alkyl(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)thio, un radical amino, un radical amino protégé par un radical alkyl(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)carbonyle, carbamyle ou alkyl(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)sulfonyle; un groupement NHR" ou NR"R" dans lesquels R" et R"" sont identiques ou différents, représentent un radical alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, un radical monohydroxyalkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> ou un radical polyhydroxyalkyle en C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub> ;
- R<sub>8</sub> représente un radical alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, un radical monohydroxyalkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, un radical polyhydroxyalkyle en C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>, un radical cyanoalkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, un radical trialkyl(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)silanealkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, un radical alcoxy(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, un radical carbamylalkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, un radical alkyl(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)carboxyalkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, un radical benzyle, un second groupement Z identique ou différent du premier groupement Z ;

EP 1 018 508 A1

- R<sub>9</sub>, R<sub>10</sub> et R<sub>11</sub>, identiques ou différents, représentent un radical alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, un radical monohydroxyalkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, un radical polyhydroxyalkyle en C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>, un radical alcoxy(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, un radical cyanoalkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, un radical aryle, un radical benzyle, un radical amidoalkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, un radical trialkyl(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)silanealkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> ou un radical aminoalkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> dont l'amine est protégée par un radical alkyl(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)carbonyle, carbamyle, ou alkyl(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)sulfonyle; deux des radicaux R<sub>9</sub>, R<sub>10</sub> et R<sub>11</sub> peuvent également former ensemble, avec l'atome d'azote auquel ils sont rattachés, un cycle saturé à 5 ou 6 chaînons, carboné, ou pouvant contenir un ou plusieurs hétéroatomes, tel que par exemple un cycle pyrrolidine, un cycle pipéridine, un cycle pipérazine ou un cycle morpholine, ledit cycle pouvant être ou non substitué par un atome d'halogène, un radical hydroxyle, un radical alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, un radical monohydroxyalkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, un radical polyhydroxyalkyle en C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>, un radical nitro, un radical cyano, un radical cyanoalkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, un radical alcoxy en C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, un radical trialkyl(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)silanealkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, un radical amido, un radical aldéhyde, un radical carboxyle, un radical cétoalkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, un radical thio, un radical thioalkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, un radical alkyl(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)thio, un radical amino, un radical amino protégé par un radical alkyl(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)carbonyle, carbamyle ou alkyl(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)sulfonyle ; l'un des radicaux R<sub>9</sub>, R<sub>10</sub> et R<sub>11</sub> peut également représenter un second groupement Z, identique ou différent du premier groupement Z ;
  - R<sub>12</sub> représente un radical alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> ; un radical monohydroxyalkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> ; un radical polyhydroxyalkyle en C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub> ; un radical aryle ; un radical benzyle ; un radical aminoalkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, un radical aminoalkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> dont l'amine est protégée par un radical alkyl(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)carbonyle, carbamyle ou alkyl(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)sulfonyle ; un radical carboxyalkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> ; un radical cyanoalkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> ; un radical carbamylalkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> ; un radical trifluoroalkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> ; un radical trialkyl(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)silanealkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> ; un radical sulfonamidoalkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> ; un radical alkyl(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)carboxyalkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> ; un radical alkyl(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)sulfinylalkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> ; un radical alkyl(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)sulfonylalkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> ; un radical alkyl(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)cétoalkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> ; un radical N-alkyl(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)carbamylalkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> ; un radical N-alkyl(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)sulfonamidoalkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> ;
- 25 • x et y sont des nombres entiers égaux à 0 ou 1 ; avec les conditions suivantes :
- dans les groupements cationiques insaturés de formule (II) :
    - lorsque x = 0, le bras de liaison D est rattaché à l'atome d'azote,
    - lorsque x = 1, le bras de liaison D est rattaché à l'un des sommets E, G, J ou L,
    - y ne peut prendre la valeur 1 que :
      - 1) lorsque les sommets E, G, J et L représentent simultanément un atome de carbone, et que le radical R<sub>8</sub> est porté par l'atome d'azote du cycle insaturé ; ou bien
      - 2) lorsqu'au moins un des sommets E, G, J et L représente un atome d'azote sur lequel le radical R<sub>8</sub> est fixé ;
  - dans les groupements cationiques insaturés de formule (III) :
    - lorsque x = 0, le bras de liaison D est rattaché à l'atome d'azote,
    - lorsque x = 1, le bras de liaison D est rattaché à l'un des sommets E, G, J, L ou M,
    - y ne peut prendre la valeur 1 que lorsqu'au moins un des sommets E, G, J, L et M représente un atome divalent, et que le radical R<sub>8</sub> est porté par l'atome d'azote du cycle insaturé ;
  - dans les groupements cationiques de formule (IV) :
    - lorsque x = 0, alors le bras de liaison D est rattaché à l'atome d'azote portant les radicaux R<sub>9</sub> à R<sub>11</sub>,
    - lorsque x = 1, alors deux des radicaux R<sub>9</sub> à R<sub>11</sub> forment conjointement avec l'atome d'azote auquel ils sont rattachés un cycle saturé à 5 ou 6 chaînons tel que défini précédemment ; et le bras de liaison D est porté par un atome de carbone dudit cycle saturé ;
- 55 • X<sup>-</sup> représente un anion monovalent ou divalent et est de préférence choisi parmi un atome d'halogène tel que le chlore, le brome, le fluor ou l'iode, un hydroxyde, un hydrogénésulfate, ou un alkyl(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)sulfate tel que par exemple un méthylsulfate ou un éthylsulfate ;

étant entendu :

-que le nombre de groupements cationiques insaturés Z de formule (II), dans lesquels au moins un des sommets E, G, J et L représente un atome d'azote, est au moins égal à 1, et  
 -que, lorsque un et un seul des radicaux R<sub>1</sub> à R<sub>4</sub> ou R<sub>7</sub> désigne un groupement Z dans lequel le bras de liaison D représente une chaîne alkyle comportant une fonction cétone, alors ladite fonction cétone n'est pas directement rattachée à l'atome d'azote du groupement NR<sub>1</sub>R<sub>2</sub> ou NR<sub>3</sub>R<sub>4</sub> ou à l'atome d'oxygène du groupement OR<sub>7</sub>.

5

[0009] Les alkyles et alkoxy cités ci-avant dans les formules (I), (II) (III) et (IV) peuvent être linéaires ou ramifiés.

[0010] Les composés de formule (I) peuvent être éventuellement salifiés par des acides minéraux forts tels que HCl, HBr, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, ou des acides organiques tels qu'acétique, tartrique, lactique, citrique ou succinique.

10

[0011] Parmi les cycles des groupements insaturés Z de formule (II) ci-dessus, on peut notamment citer à titre d'exemple les cycles pyrrolique, imidazolique, pyrazolique, oxazolique, thiazolique et triazolique.

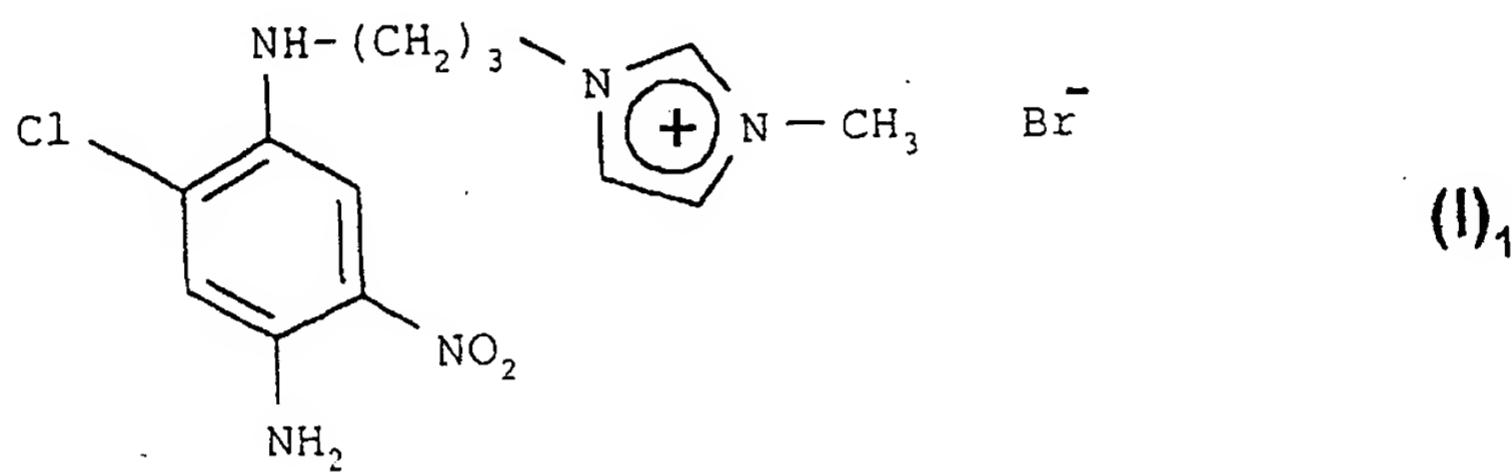
[0012] Parmi les cycles des groupements insaturés Z de formule (III) ci-dessus, on peut notamment citer à titre d'exemple les cycles pyridinique, pyrimidinique, pyrazinique, oxazinique et triazinique.

15

[0013] Les composés de formule (I) sont de préférence choisis parmi ceux de formules (I)<sub>1</sub> à (I)<sub>15</sub> suivantes :

15

20

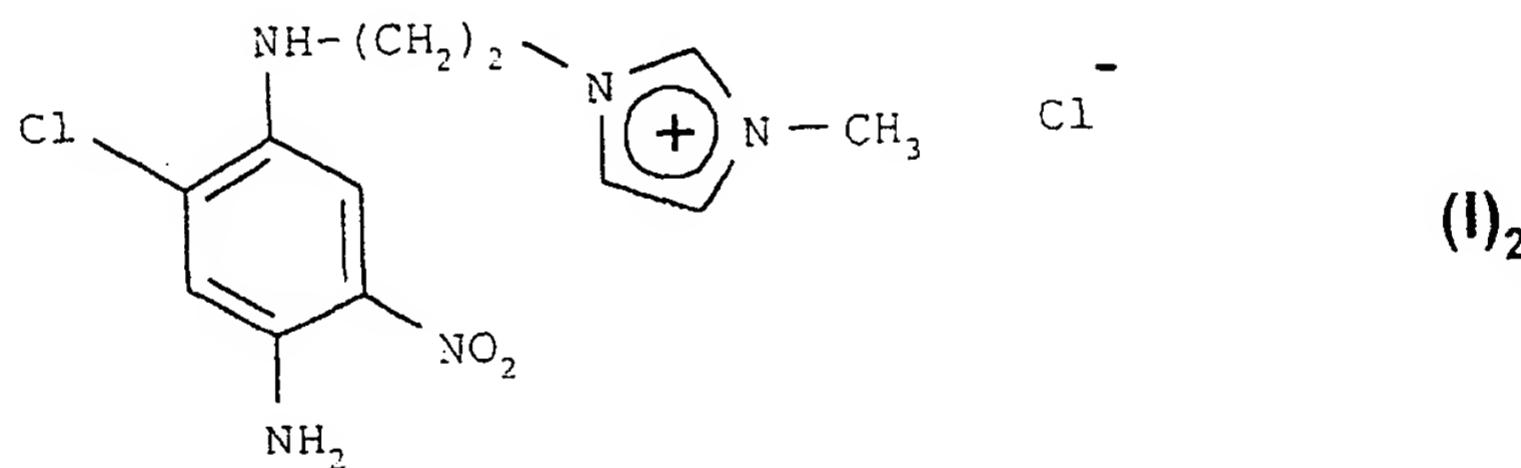


25

i.e. bromure du 1-[3-(4-amino-2-chloro-5-nitro-phenylamino)-propyl]-3-méthyl-3H-imidazol-1-ium,

30

35

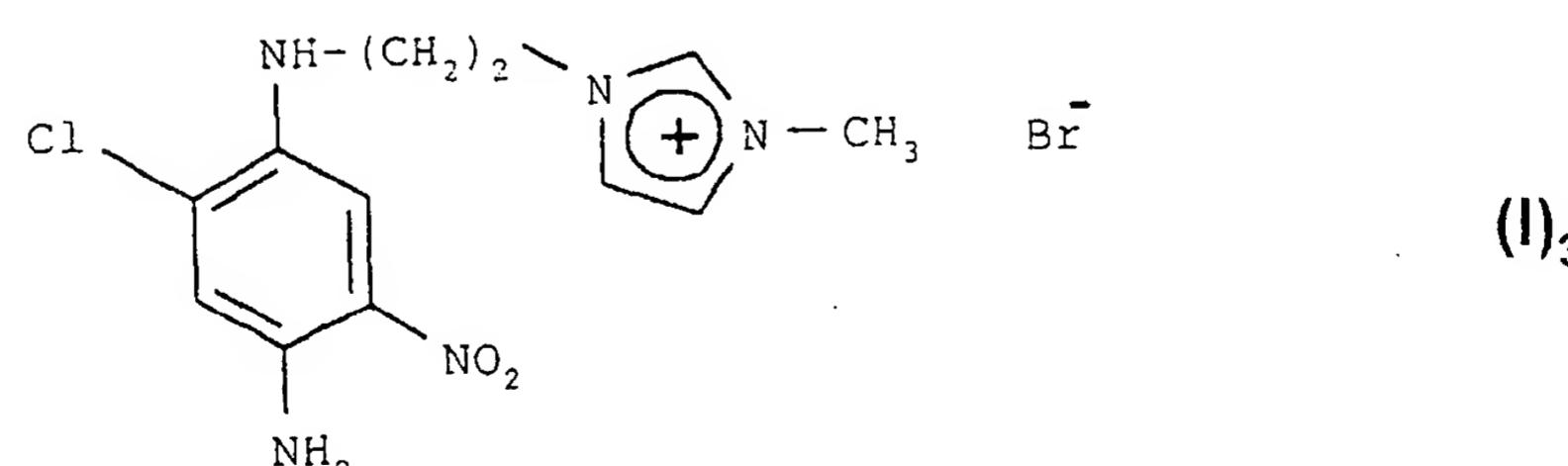


40

i.e. chlorure du 1-[2-(4-amino-2-chloro-5-nitro-phenylamino)-éthyl]-3-méthyl-3H-imidazol-1-ium,

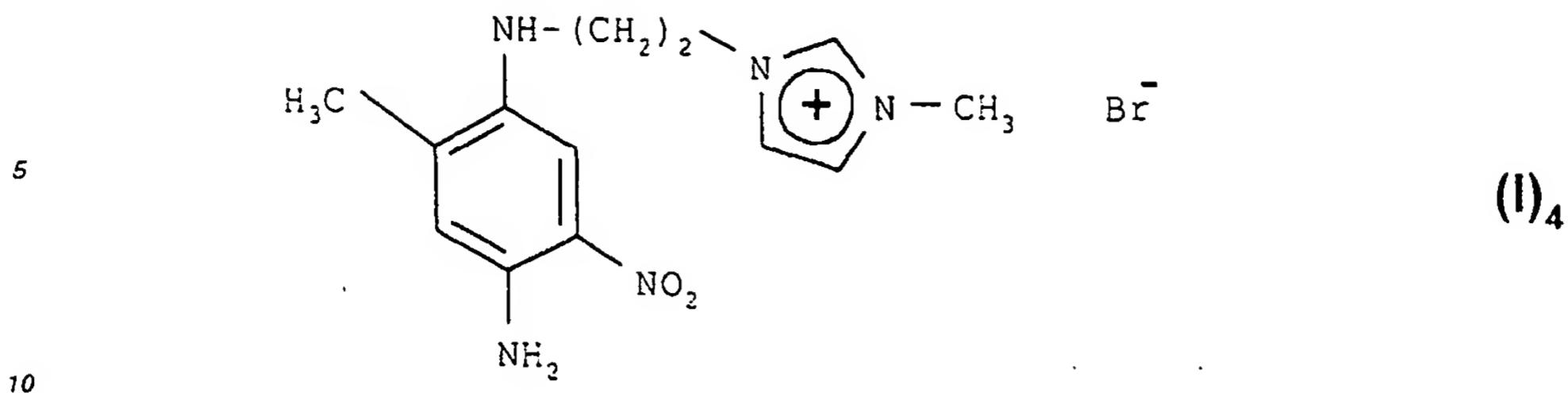
45

50

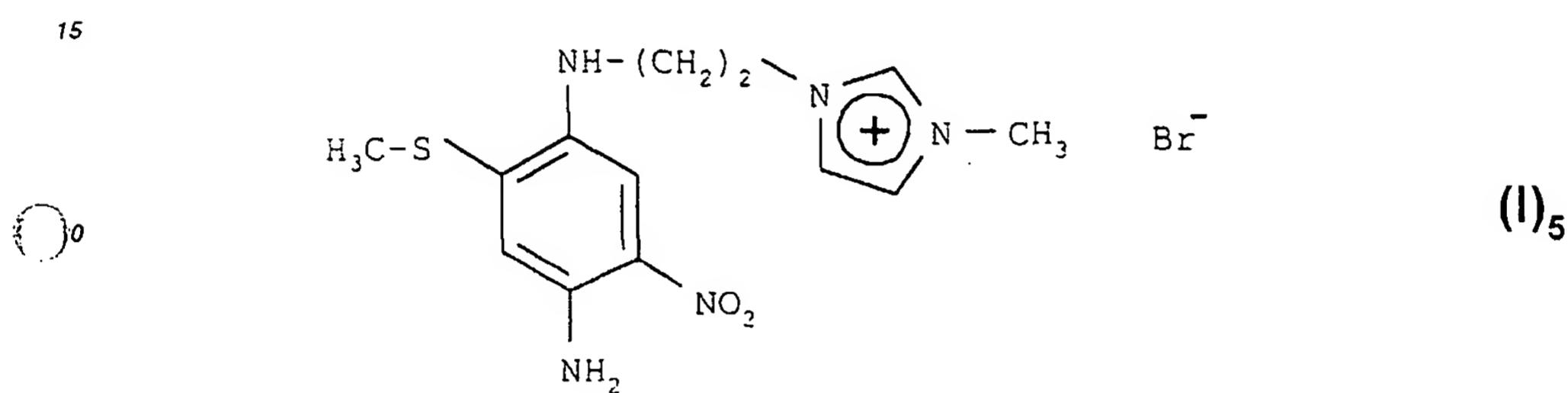


55

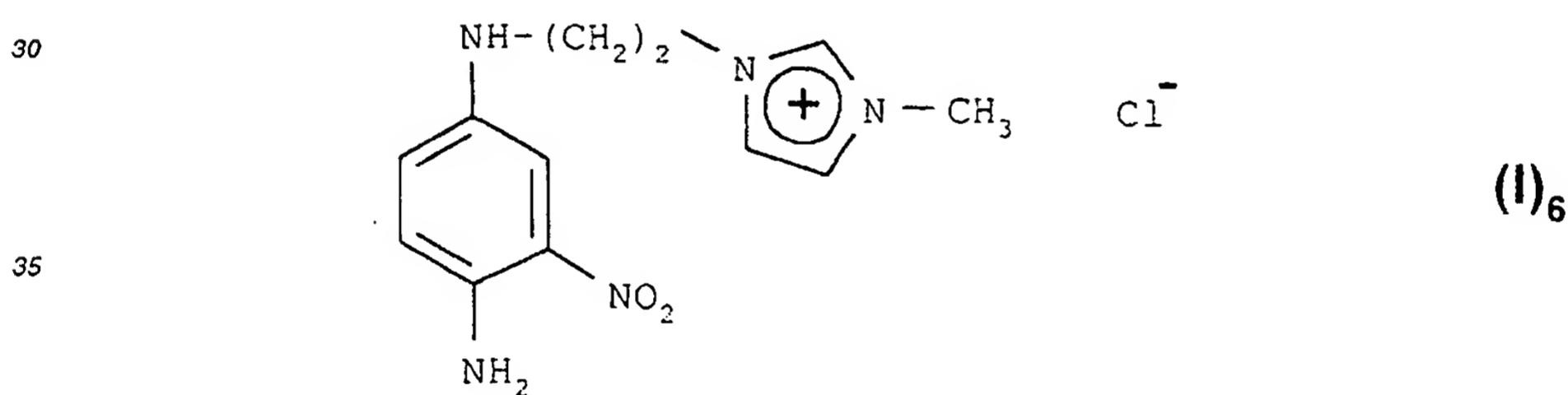
i.e. bromure du 1-[2-(4-amino-2-chloro-5-nitro-phenylamino)-éthyl]-3-méthyl-3H-imidazol-1-ium,



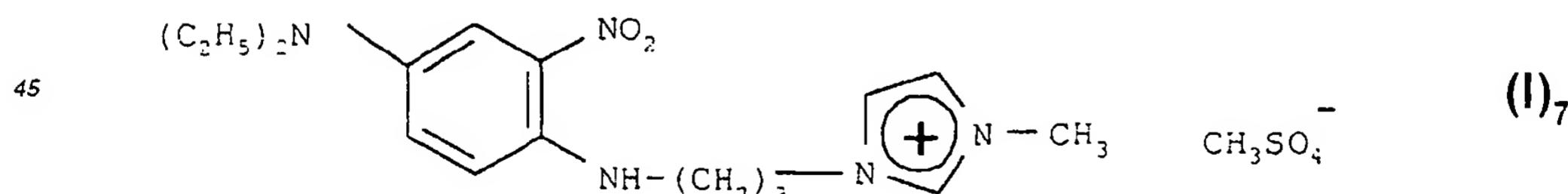
i.e. bromure du 1-[2-(4-amino-2-méthyl-5-nitro-phénylamino)-éthyl]-3-méthyl-3H-imidazol-1 -ium,



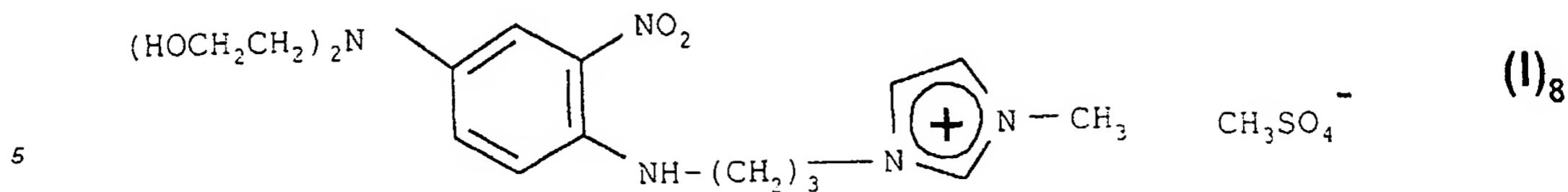
i.e. bromure du 1-[2-(4-amino-2-méthylsulfanyl-5-nitro-phénylamino)éthyl]-3-méthyl-3H-imidazol-1-ium,



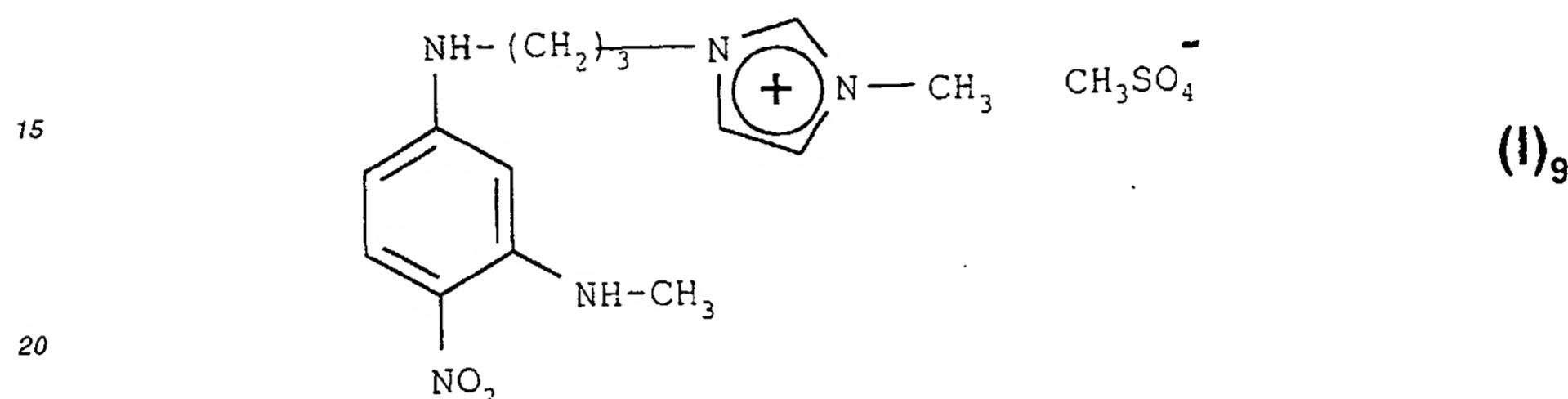
i.e. chlorure du 1-[2-(4-amino-3-nitro-phénylamino)-éthyl]-3-méthyl-3H-imidazol-1-ium,



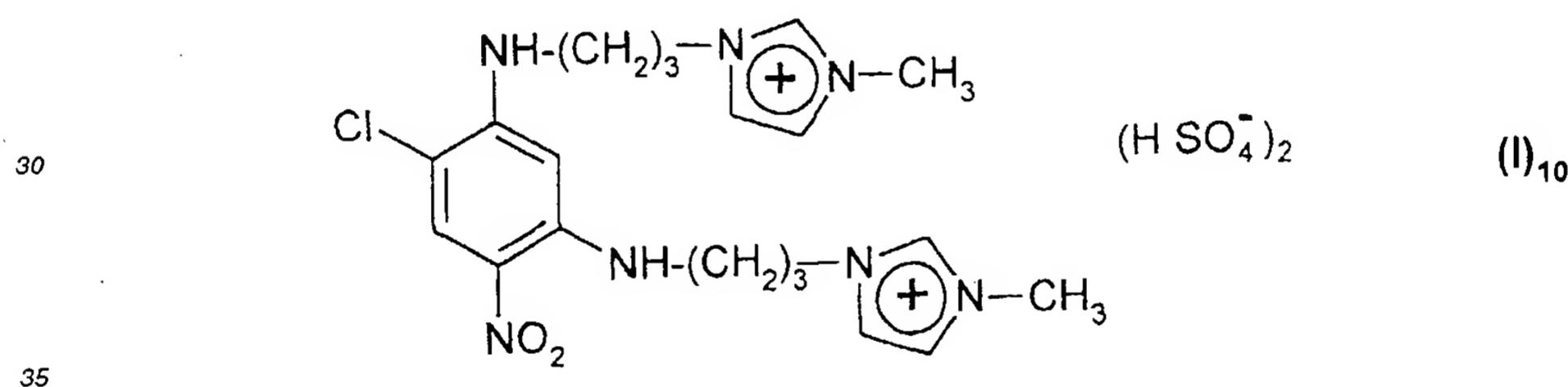
i.e. méthylsulfate du 3-[3-(4-diéthylamino-2-nitro-phénylamino)propyl]-1-méthyl-3H-imidazol-1-ium.



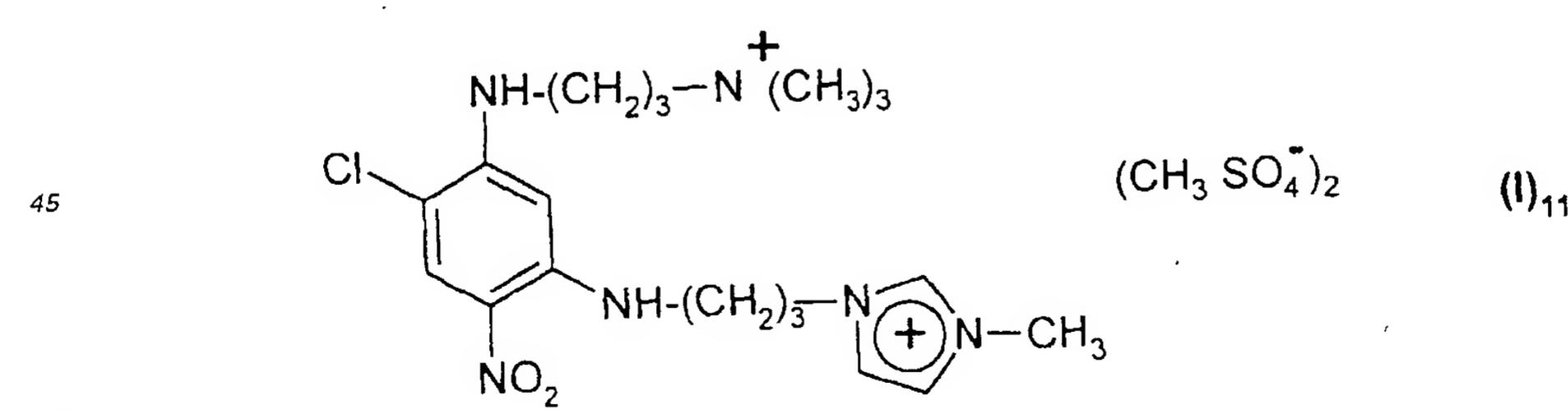
i.e. méthylsulfate du 3-[3-{4-[bis-(2-hydroxyéthyl)-amino]-2-nitrophénylamino}-propyl]-1-méthyl-3H-imidazol-1-ium,



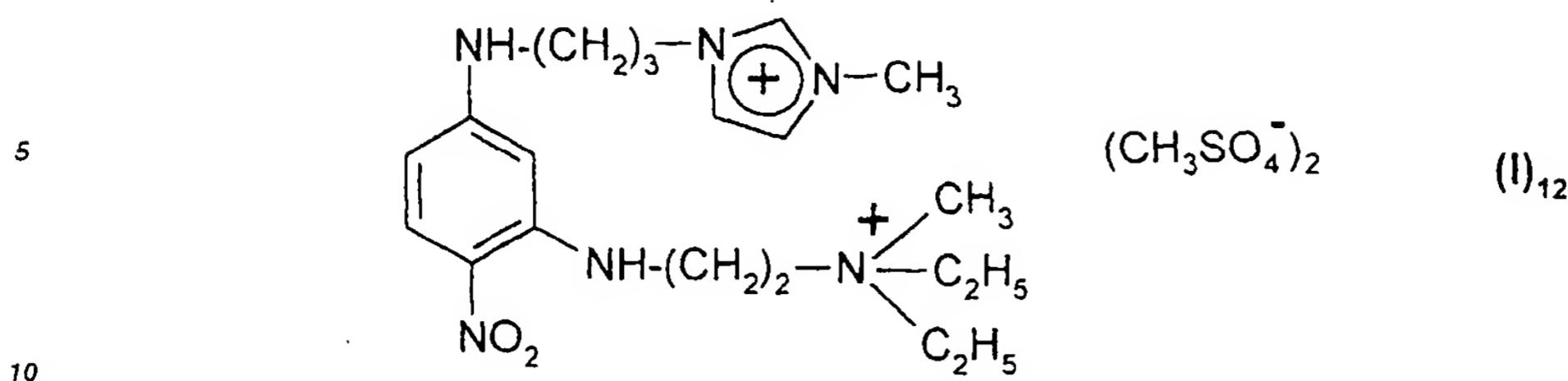
i.e. méthylsulfate du 1-méthyl-3-[3-(3-méthylamino-4-nitrophénylamino)-propyl]-3-H-imidazol-1-ium,



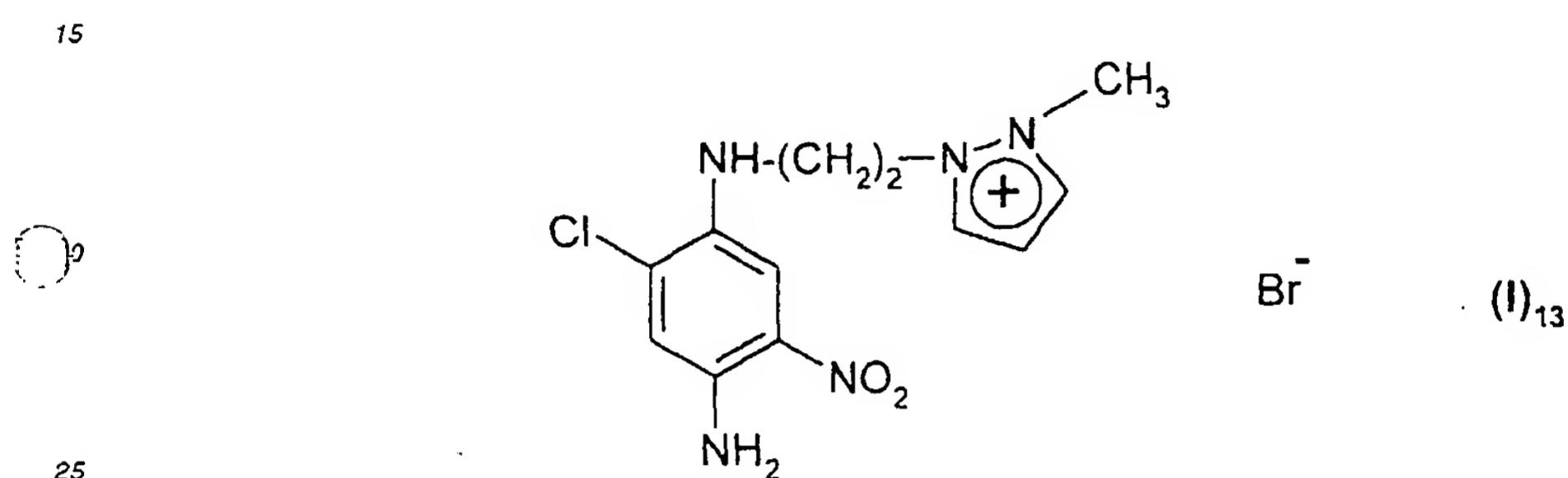
i.e. disulfate acide de 3-(3-{2-chloro-5-[3-(3-méthyl-3H-imidazol-1-i um)-propylamino]-4-nitro-phénylamo no}-propyl)-1-méthyl-3H-imidazol1-i um,



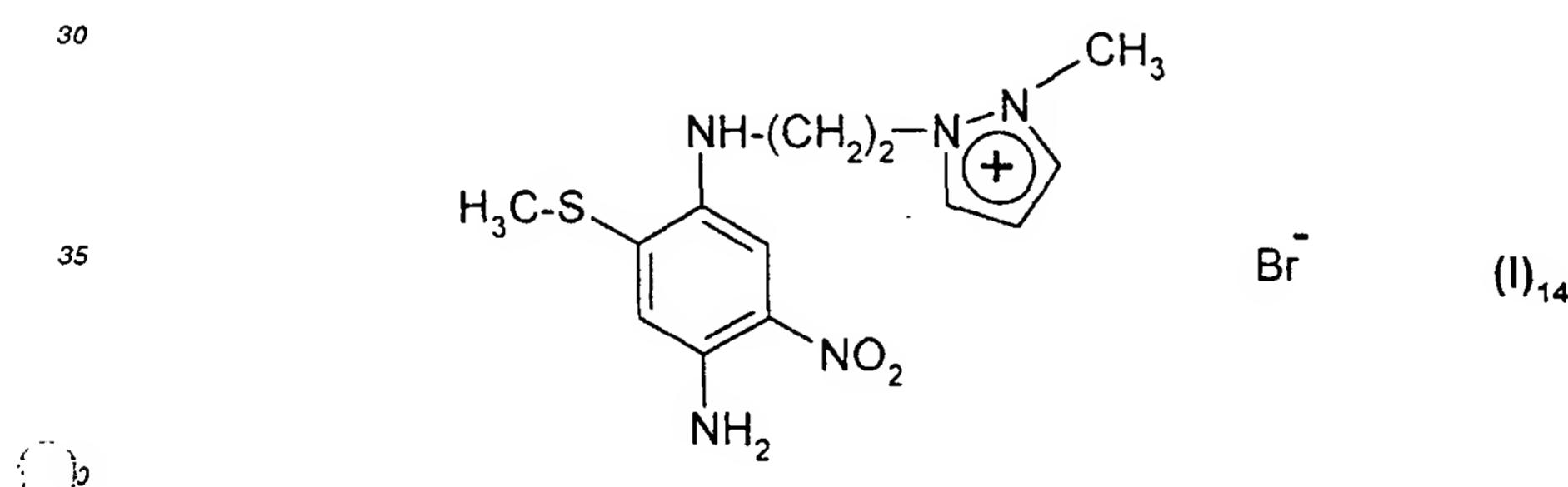
i.e. diméthylsulfate de 3-(3-{4-chloro-5-[3-(triméthyl-ammonium)propylamino]-2-nitro-phénylaminio}-propyl)-1-méthyl-3H-imidazol-1-ium,



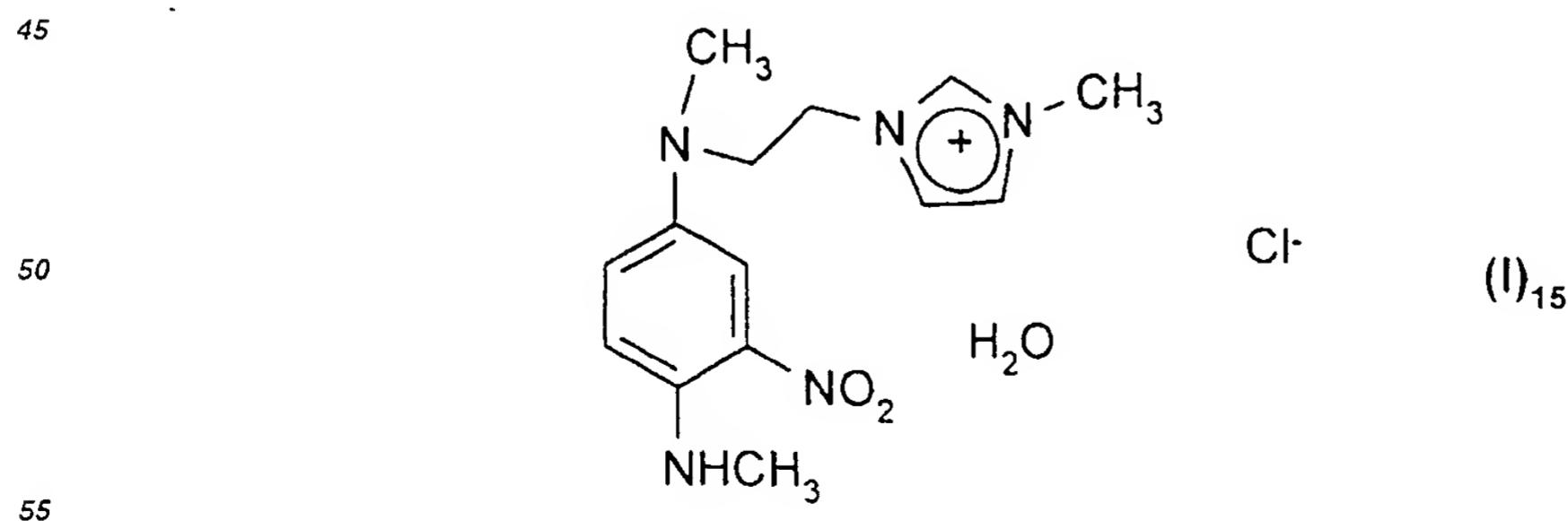
i.e. diméthylsulfate de 3-(3-[2-(diéthyl-méthyl-ammonium)éthylamino]-4-nitro-phenylamino)-propyl)-1-méthyl-3H-imidazol-1-iوم.



i.e. bromure du 1-[2-(4-amino-2-chloro-5-nitro-phénylamino)-éthyl]-2-méthyl-2H-pyrazol-1-i um,



i.e. bromure du 1-[2-(4-amino-2-méthylsulfanyl-5-nitro-phénylamino)éthyl]-2-méthyl-2H-pyrazol-1-ium,



i.e. chlorure de 3-méthyl-1-{2-[méthyl-(4-méthylamino-3-nitro-phényl)-amino]-éthyl}-3H-imidazol-1-i um, monohydrate.

[0014] Les composés de formule (I) conformes à l'invention peuvent être facilement obtenus selon des méthodes généralement bien connues de l'état de la technique pour l'obtention des amines quaternisées, par exemple :

- en un temps, par condensation d'une nitrophénylenediamine comportant un radical halogénoalkyle avec un composé porteur d'un radical amine tertiaire, ou par condensation d'une nitrophénylenediamine comportant un radical amine tertiaire avec un composé porteur d'un radical halogénoalkyle ;
- ou en deux temps, par condensation d'une nitrophénylenediamine comportant un radical halogénoalkyle avec un composé porteur d'une amine secondaire, ou par condensation d'une nitrophénylenediamine halogénée avec une amino(di-substituée)alkyleamine, suivie d'une quaternisation avec un agent alkylant.

[0015] L'étape de quaternisation est, généralement par commodité, la dernière étape de la synthèse, mais peut intervenir plus tôt dans la suite des réactions conduisant à la préparation des composés de formule (I).

[0016] L'invention a aussi pour objet une composition de teinture pour matières kératiniques, comprenant, dans un milieu approprié pour la teinture, une quantité efficace d'au moins une nitrophénylenediamine cationique monobenzénique de formule (I) décrite ci-dessus.

[0017] L'invention a également pour objet une composition pour la teinture directe des fibres kératiniques humaines, telles que les cheveux, comprenant dans un milieu approprié pour la teinture, une quantité efficace d'au moins une nitrophénylenediamine cationique monobenzénique telle que définie ci-dessus par la formule (I).

[0018] L'invention a pour autre objet l'utilisation des nitrophénylenediamines cationiques monobenzéniques de formule (I), à titre de colorants directs, dans des, ou pour la préparation de, compositions tinctoriales pour matières kératiniques, en particulier pour fibres kératiniques humaines telles que les cheveux.

[0019] Mais d'autres caractéristiques, aspects et avantages de l'invention apparaîtront encore plus clairement à la lecture de la description qui va suivre, ainsi que des divers exemples concrets, mais nullement limitatifs, destinés à l'illustrer.

[0020] La ou les nitrophénylenediamine(s) cationique(s) monobenzénique(s) de formule (I) conformes à l'invention et/ou le ou leurs sels d'addition avec un acide représentent de préférence de 0,005 à 12% en poids environ du poids total de la composition tinctoriale, et encore plus préférentiellement de 0,05 à 6% en poids environ de ce poids.

[0021] Les nitrophénylenediamines cationiques monobenzéniques de formule (I) conformes à l'invention peuvent également servir, dans les procédés bien connus de teinture d'oxydation, utilisant des colorants d'oxydation (précurseurs de colorants d'oxydation et éventuellement des coupleurs), à nuancer ou enrichir de reflets les teintures obtenues avec les colorants d'oxydation.

[0022] La composition tinctoriale selon l'invention peut encore contenir, pour élargir la palette de nuances et obtenir des teintes variées, outre les nitrophénylenediamines cationiques monobenzéniques de formule (I), d'autre(s) colorant(s) direct(s) classiquement utilisés, et notamment, des colorants nitrés benzéniques autres que les nitrophénylenediamines cationiques de formule (I) selon la présente invention, les nitrodiphénylamines, les éthers de phénol nitrés ou les nitrophénols, des nitropyridines, des colorants anthraquinoniques, des nitroanilines, des colorants mono- ou diazoïques, triarylméthaniques, aziniques, acridiniques et xanthéniques, ou encore des colorants métallifères. La proportion de tous ces autres colorants directs d'addition peut varier entre environ 0,05 et 10% en poids par rapport au poids total de la composition tinctoriale.

[0023] Le milieu approprié pour la teinture (ou support) est généralement constitué par de l'eau ou par un mélange d'eau et d'au moins un solvant organique pour solubiliser les composés qui ne seraient pas suffisamment solubles dans l'eau. A titre de solvant organique, on peut par exemple citer les alcanols inférieurs en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, tels que l'éthanol dans l'eau. A titre de solvant organique, on peut par exemple citer les alcanols inférieurs en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, tels que l'éthanol, et l'isopropanol ; le glycérol ; les glycols et éthers de glycols comme le 2-butoxyéthanol, le propylèneglycol, le méthyléther de propylèneglycol, ainsi que les alcools aromatiques comme l'alcool benzylique ou le phénoxyéthanol, les produits analogues et leurs mélanges.

Les solvants peuvent être présents dans des proportions de préférence comprises entre 1 et 40% en poids par rapport au poids total de la composition tinctoriale, et plus préférentiellement encore entre 5 et 30% en poids environ. On peut également ajouter à la composition selon l'invention des amides gras tels que les mono- et di-éthanolamides des acides dérivés du coprah, de l'acide laurique ou de l'acide oléique, à des concentrations comprises entre environ 0,05 et 10% en poids.

[0024] On peut encore ajouter à la composition selon l'invention des agents tensio-actifs bien connus de l'état de la technique et de type anionique, cationique, non-ionique, amphotère, zwittérionique ou leurs mélanges, de préférence en une proportion comprise entre environ 0,1 et 50% en poids et avantageusement entre environ 1 et 20% en poids par rapport au poids total de la composition. On peut également utiliser des agents épaisseurs dans une proportion allant d'environ 0,2 à 5%.

Ladite composition tinctoriale peut contenir en outre divers adjuvants usuels tels que des agents anti-oxydants, des parfums, des agents séquestrants, des agents dispersants, des agents de conditionnement du cheveu, des agents conservateurs, des agents opacifiants, ainsi que tout autre adjuvant utilisé habituellement en teinture des matières

kératiniques.

Bien entendu, l'homme de l'art veillera à choisir le ou les éventuels composés complémentaires mentionnés ci-avant, de manière telle que les propriétés avantageuses attachées intrinsèquement à la composition tinctoriale selon l'invention ne soient pas, ou实质iellement pas, altérées par la ou les adjonctions envisagées.

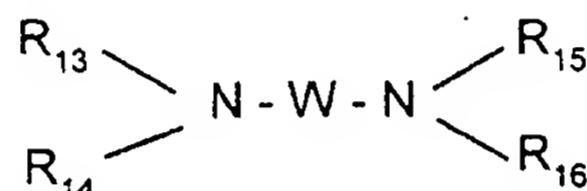
[0025] La composition tinctoriale selon l'invention peut être formulée à pH acide, neutre ou alcalin, le pH pouvant varier entre 3 et 12 environ et de préférence entre 5 et 11 environ. Il peut être ajusté à la valeur désirée au moyen d'agents acidifiants ou alcalinisants ou de tampons habituellement utilisés en teinture des matières kératiniques.

[0026] Les agents acidifiants sont classiquement des acides minéraux ou organiques comme par exemple les acides chlorhydrique, orthophosphorique, sulfurique, les acides carboxyliques comme les acide acétique, tartrique, citrique, lactique et sulfonique.

Parmi les tampons, on peut citer par exemple, le phosphate diacide de potassium/hydroxyde de sodium.

Parmi les agents alcalinisants, on peut citer à titre d'exemple, l'ammoniaque, les carbonates alcalins, les alcanolamines telles que les mono-, di- et tri- éthanolamines et leurs dérivés, les hydroxydes de sodium ou de potassium, et les composés de formule :

15



dans laquelle, W est un reste propylène éventuellement substitué par un groupement hydroxyle ou un radical alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>; R<sub>13</sub>, R<sub>14</sub>, R<sub>15</sub> et R<sub>16</sub>, simultanément ou indépendamment l'un de l'autre, représentent un atome d'hydrogène, un radical alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> ou hydroxyalkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>.

[0027] La composition tinctoriale selon l'invention peut se présenter sous des formes diverses, telles que sous forme de liquide, de crème, de gel ou sous toute autre forme appropriée pour réaliser une teinture des matières kératiniques, et plus particulièrement des fibres kératiniques humaines et notamment des cheveux. En particulier, elle peut être conditionnée sous pression en flacon aérosol en présence d'un agent propulseur et former une mousse.

[0028] Un autre objet de la présente invention porte sur un procédé de teinture des fibres kératiniques, en particulier des fibres kératiniques humaines telles que les cheveux, par coloration directe, consistant à laisser agir une composition tinctoriale renfermant au moins une nitrophénylenediamine cationique monobenzénique de formule (I) sur les fibres kératiniques sèches ou humides. On peut utiliser la composition selon l'invention en tant que composition non rincée, c'est-à-dire qu'après application de la composition sur les fibres, on sèche sans rinçage intermédiaire.

Dans les autres modes d'application, on laisse agir la composition sur les fibres pendant un temps de pose variant entre 3 et 60 minutes environ, de préférence entre 5 et 45 minutes environ, on rince, éventuellement on lave, puis on rince à nouveau, et on sèche.

[0029] Des exemples concrets illustrant l'invention vont maintenant être donnés.

#### EXEMPLES DE PREPARATION

**EXEMPLE 1 : Préparation du composé de formule (I), bromure de 1-[3-(4-amino-2-chloro-5-nitro-phénylamino)-propyl]-3-méthyl-3H-imidazol-1-ium,**

(charge délocalisée dans le cycle imidazolique).

45

➤ 1ère étape:

*synthèse du N-(4-amino-2-chloro-5-nitro-phényl)-N-(3-bromopropyl)-benzènesulfonamide.*

[0030] Dans un réacteur, on a chauffé au bain marie bouillant la suspension de 98,3g (0,3 mole) de N-(4-amino-2-chloro-5-nitro-phényl)-benzènesulfonamide (RN 84741-80-0) et de 25,3g d'oxyde de calcium dans 250 ml de diméthylformamide. Sous agitation, on a ajouté d'un seul coup 61,2 ml (0,6 mole) de 1,3-dibromopropane et prolongé le chauffage pendant une heure.

Le milieu réactionnel a été filtré chaud et coulé dans 3kg d'eau glacée ; la gomme qui a précipité a été décantée et extraite à l'acétate d'éthyle.

La phase acétate d'éthyle a été séchée sur sulfate de sodium, filtrée et évaporée à sec sous pression réduite.

Le composé obtenu a été purifié par passage sur colonne de gel de silice (gradient d'heptane et d'acétate d'éthyle). On a obtenu 55,8g de cristaux jaunes qui fondaient à 116°C (Kofler) et dont l'analyse élémentaire calculée pour

$C_{15}H_{15}N_3O_4SBrCl$  était :

5

%	C	H	N	O	S	Br	Cl
Calculé	40,15	3,37	9,36	14,26	7,15	17,81	7,90
Trouvé	40,24	3,37	9,32	14,53	6,50	17,58	7,69

➤ 2ème étape:

10 synthèse du *N*1-(3-bromo-propyl)-2-chloro-5-nitro-benzène-1,4-diamine.

[0031] Le composé obtenu à l'étape 1 ci-dessus (55,8g - 0,125 mole) a été introduit par portions dans 170 ml d'acide sulfurique à 98% vivement agité et a été maintenu entre 15°C et 20°C par un bain de glace. A la fin de l'addition, la solution a été agitée une heure supplémentaire à 15-20°C. On a ensuite versé la solution sur 1kg de glace et neutralisé en partie jusqu'à pH 5 avec de l'ammoniaque à 20% ; le précipité cristallisé a été essoré, réempâté dans l'eau et séché sous vide à 40°C sur anhydride phosphorique. On a obtenu 35,4g de cristaux rouges qui, après purification par recristallisation de l'acétate d'isopropyle bouillant, fondaient à 128°C (Kofler) et dont l'analyse élémentaire calculée pour  $C_9H_{11}N_3O_2BrCl$  était :

20

%	C	H	N	O	Br	Cl
Calculé	35,03	3,59	13,62	10,37	25,90	11,49
Trouvé	35,13	3,65	13,62	10,27	25,69	11,49

25

➤ 3ème étape:

quaternisation du composé préparé à la 2ème étape.

[0032] On a réalisé la suspension de 12,3g (0,04 mole) de N1-(3-bromo-propyl)-2-chloro-5-nitro-benzène-1,4-diamine obtenu à l'étape 2 et de 3,9g (0,048mole) de 1-méthyl-1H-imidazole (RN 616-47-7) dans 40 ml de toluène. On a chauffé sous agitation au reflux du toluène pendant 4 heures, essoré bouillant et réempâté deux fois dans l'acétate d'éthyle puis dans l'éthanol absolu. Après séchage à 40°C sous vide, on a obtenu 15,0g de cristaux rouge-foncé de bromure de 1-[3-(4-amino-2-chloro-5-nitro-phénylamino)-propyl]-3-méthyl-3H-imidazol-1-iun fondant à plus de 260°C (Kofler) et dont l'analyse élémentaire calculée pour  $C_{13}H_{17}N_5O_2BrCl$  était :

35

%	C	H	N	O	Br	Cl
Calculé	39,87	4,39	17,93	8,19	20,45	9,07
Trouvé	39,86	4,39	18,26	8,14	20,39	8,94

40

**EXEMPLE 2 : Préparation du composé de formule  $(I)_2$  chlorure de 1-[2-(4-amino-2-chloro-5-nitro-phénylamino)-éthyl]-3-méthyl-3H-imidazol-1-iun.**

(charge délocalisée dans le cycle imidazolique).

45

➤ 1ère étape :

synthèse du *N*-(4-amino-2-chloro-5-nitro-phényl)-*N*-(2-chloro-éthyl)-benzènesulfonamide.

50

[0033] On a suivi le mode opératoire décrit à l'exemple 1 (1ère étape).

A partir de 98,3g (0,3 mole) de *N*-(4-amino-2-chloro-5-nitro-phényl)-benzènesulfonamide (RN 84741-80-0) et de 59,3g (0,6 mole) de 1,2-dichloroéthane on a obtenu 80,2g de cristaux jaunes qui, après purification par recristallisation de l'acétate d'éthyle bouillant, fondaient à 144°C (Kofler) et dont l'analyse élémentaire calculée pour  $C_{14}H_{13}N_3O_4Cl_2$  était :

55

%	C	H	N	O	Br	Cl
Calculé	43,09	3,36	10,77	16,40	8,22	18,17
Trouvé	43,28	3,55	10,76	16,39	7,54	17,95

> 2<sup>ème</sup> étape :

*synthèse du 2-chloro-N1-(2-chloro-éthyl)-5-nitro-benzène-1,4-diamine*

- 5 [0034] On a suivi le mode opératoire décrit à l'exemple 1 (2<sup>ème</sup> étape).  
 A partir de 79,5g (0,203 mole) de N-(4-amino-2-chloro-5-nitro-phényle)-N-(2-chloro-éthyl)-benzènesulfonamide obtenu à l'étape précédente, on a obtenu 45,0g de cristaux brun-rouge qui, après purification par recristallisation du toluène au reflux, fondaient à 117°C (Kofler) et dont l'analyse élémentaire calculée pour C<sub>8</sub>H<sub>9</sub>N<sub>3</sub>O<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> était :

10

%	C	H	N	O	Cl
Calculé	38,42	3,63	16,80	12,80	28,35
Trouvé	38,85	3,68	16,70	13,47	27,40

15

> 3<sup>ème</sup> étape :

*quaternisation du composé obtenu à la 2<sup>ème</sup> étape*

- 10 [0035] On a suivi le mode opératoire décrit à l'exemple 1 (3<sup>ème</sup> étape).

15 A partir de 10,0g (0,04 mole) de 2-chloro-N1-(2-chloro-éthyl)-5-nitro-benzène-1,4-diamine obtenu à la 2<sup>ème</sup> étape et de 3,9g (0,048 mole) de 1-méthyl-1H-imidazole (RN 616-47-7) on a obtenu 6,2g de cristaux rouge-brique qui fondaient à 221°C (Kofler) et dont l'analyse élémentaire calculée pour C<sub>12</sub>H<sub>15</sub>N<sub>5</sub>O<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> + ½ H<sub>2</sub>O était :

25

%	C	H	N	O	Cl
Calculé	42,24	4,73	20,53	11,72	20,78
Trouvé	42,83	4,56	20,49	11,50	20,87

30

**EXAMPLE 3 : Préparation du composé de formule (I)<sub>3</sub> bromure de 1-[2-(4-amino-2-chloro-5-nitro-phénylamino)-éthyl]-3-méthyl-3H-imidazol-1-iun.**

(charge délocalisée dans le cycle imidazolique).

> 1<sup>ère</sup> étape :

35

*synthèse du N-(4-amino-2-chloro-5-nitro-phényle)-N-(2-bromo-éthyl)-benzènesulfonamide.*

- 40 [0036] On a suivi le mode opératoire décrit à l'exemple 1 (1<sup>ère</sup> étape).

45 A partir de 145,5g (0,44 mole) de N-(4-amino-2-chloro-5-nitro-phényle)-benzènesulfonamide (RN 84741-80-0) et de 115 ml (1,32 moles) de 1,2-dibromo-éthane on a obtenu des cristaux jaunes qui, après purification par recristallisation de l'alcool éthylique 96° au reflux, fondaient à 115°C (Kofler) et dont l'analyse élémentaire calculée pour C<sub>14</sub>H<sub>13</sub>N<sub>3</sub>O<sub>4</sub>BrCl était :

45

%	C	H	N	O	S
Calculé	38,68	3,01	9,67	14,72	7,38
Trouvé	38,83	3,15	9,55	14,87	6,55

> 2<sup>ème</sup> étape :

50

*synthèse du N1-(2-bromo-éthyl)-2-chloro-5-nitro-benzène-1,4-diamine.*

- 55 [0037] On a suivi le mode opératoire décrit à l'exemple 1 (2<sup>ème</sup> étape).

A partir de 191,0g (0,44 mole) de N-(4-amino-2-chloro-5-nitro-phényle)-N-(2-bromo-éthyl)-benzènesulfonamide obtenu à l'étape précédente, on a obtenu 114,5g de cristaux rouge-foncé qui, après purification par recristallisation de l'acétate d'isopropyle au reflux, fondaient à 120°C (Kofler) et dont l'analyse élémentaire calculée pour C<sub>8</sub>H<sub>9</sub>N<sub>3</sub>O<sub>2</sub>BrCl était :

5

%	C	H	N	O	Br	Cl
Calculé	32,62	3,08	14,27	10,86	27,13	12,04
Trouvé	32,78	3,08	14,20	10,98	27,03	12,30

> 3ème étape:*quatemisation du composé obtenu à la 2ème étape.*

10

[0038] On a suivi le mode opératoire décrit à l'exemple 1 (3ème étape).

A partir de 11,8g (0,04 mole) de N1-(2-bromo-éthyl)-2-chloro-5-nitro-benzène-1,4-diamine obtenu à l'étape précédente et de 3,9g (0,048 mole) de 1-méthyl-1H-imidazole (RN 616-47-7) on a obtenu 11,9g de cristaux rouge-brique qui fondaient à 224°C (Kofler) et dont l'analyse élémentaire calculée pour C<sub>12</sub>H<sub>15</sub>N<sub>5</sub>O<sub>2</sub>BrCl était :

15

%	C	H	N	O	Br	Cl
Calculé	38,27	4,01	18,59	8,50	21,21	9,41
Trouvé	38,11	4,04	18,33	8,79	20,87	9,48

20

**EXEMPLE 4 : Préparation du composé de formule (I)<sub>4</sub> bromure de 1-[2-(4-amino-2-méthyl-5-nitro-phénylamino)-éthyl]-3-méthyl-3H-imidazol-1-i um.**

(charge délocalisée dans le cycle imidazolique).

25

> 1ère étape:*synthèse du N-(4-amino-2-méthyl-5-nitro-phényl)-N-(2-bromoéthyl)-4-méthyl-benzènesulfonamide.*

30

[0039] On a suivi le mode opératoire décrit à l'exemple 1 (1ère étape).

A partir de 57,0g (0,177 mole) de N-(4-amino-2-méthyl-5-nitro-phényl)-4-méthylbenzènesulfonamide (RN 82576-78-1) et de 38,2 ml (0,44 mole) de 1,2-dibromoéthane on a obtenu 66,0g de cristaux jaunes qui, après purification par recristallisation de l'acétate d'éthyle au reflux, fondaient à 159°C (Kofler) et dont l'analyse élémentaire calculée pour C<sub>16</sub>H<sub>18</sub>N<sub>3</sub>O<sub>4</sub>SBr était :

35

%	C	H	N	O	Br	Cl
Calculé	44,87	4,24	9,81	14,94	7,49	18,66
Trouvé	44,79	4,25	9,62	14,93	7,05	18,48

40

> 2ème étape:*synthèse du N1-(2-bromo-éthyl)-2-méthyl-5-nitro-benzène-1,4-diamine.*

45

[0040] On a suivi le mode opératoire décrit à l'exemple 1 (2ème étape).

A partir de 66,0g (0,154 mole) de N-(4-amino-2-méthyl-5-nitro-phényl)-N-(2-bromo-éthyl)-4-méthyl-benzènesulfonamide obtenu à l'étape précédente, on a obtenu 36,0g de cristaux brun-rouge qui, après purification par recristallisation de l'acétate d'isopropyle au reflux, fondaient à 120°C (Kofler) et dont l'analyse élémentaire calculée pour C<sub>9</sub>H<sub>12</sub>N<sub>3</sub>O<sub>2</sub>Br était :

50

%	C	H	N	O	Br
Calculé	39,44	4,41	15,33	11,67	29,15
Trouvé	38,55	4,44	5,00	11,60	29,37

55

➤ 3<sup>ème</sup> étape:

*quaternisation du composé obtenu à la 2<sup>ème</sup> étape.*

- 5 [0041] On a suivi le mode opératoire décrit à l'exemple 1 (3<sup>ème</sup> étape).  
 A partir de 11,0g (0,04 mole) de N1-(2-bromo-éthyl)-2-méthyl-5-nitro-benzène-1,4-diamine obtenu à l'étape précédente et de 3,9g (0,048 mole) de 1-méthyl-1H-imidazole (RN 616-47-7) dans l'isobutanol, on a obtenu 9,9g de cristaux brun-rouge qui fondaient à 200°C (Kofler) et dont l'analyse élémentaire calculée pour C<sub>13</sub>H<sub>18</sub>N<sub>5</sub>O<sub>2</sub>Br était :

10

%	C	H	N	O	Br
Calculé	43,83	5,09	19,66	11,67	22,43
Trouvé	45,37	5,24	19,45	10,18	19,78

- 15 **EXEMPLE 5 : Préparation du composé de formule (I)<sub>5</sub> bromure de 1-[2-(4-amino-2-méthylsulfanyl-5-nitro-phényleamino)-éthyl]-3-méthyl-3H-imidazol-1-i um.**

(charge délocalisée dans le cycle imidazolique).

➤ 1<sup>ère</sup> étape:

*synthèse du N-(4-amino-2-méthylsulfanyl-5-nitro-phényl)benzènesulfonamide.*

- 25 [0042] Dans un réacteur, on a dissous à température ambiante 132g (0,662 mole) de 2-méthylsulfanyl-5-nitro-benzène-1,4-diamine (RN 171968-54-0) dans 400 ml de pyridine.  
 Sous agitation, on a coulé goutte à goutte 120,8g (0,684 mole) de chlorure de benzènesulfonyl en maintenant la réaction exothermique entre 40°C et 45°C ; en ½ heure la solution rouge est devenue jaune-orangé ; on l'a versée sur 2,7kg de glace et on a acidifié avec 400 ml d'acide chlorhydrique à 36%.  
 Le précipité cristallisé jaune-ocre obtenu a été essoré, réempâté dans l'eau à neutralité et séché sous vide à 40°C sur 30 anhydride phosphorique. On a obtenu des cristaux jaunes qui, après recristallisation de l'acétonitrile au reflux, fondaient à 212°C (Kofler) et dont l'analyse élémentaire calculée pour C<sub>13</sub>H<sub>13</sub>N<sub>3</sub>O<sub>4</sub>S<sub>2</sub> était :

35

%	C	H	N	O	S
Calculé	46,01	3,86	12,38	18,86	18,89
Trouvé	45,94	3,86	12,35	18,61	18,24

➤ 2<sup>ème</sup> étape:

*synthèse du N-(4-amino-2-méthylsulfanyl-5-nitro-phényl)-N-(2-bromo-éthyl)-benzènesulfonamide.*

- 45 [0043] On a suivi le mode opératoire décrit à l'exemple 1 (1<sup>ère</sup> étape).  
 A partir de 116,0g (0,33 mole) de N-(4-amino-2-méthylsulfanyl-5-nitro-phényl)benzènesulfonamide obtenu à l'étape précédente et de 57,0 ml (0,66 mole) de 1,2-dibromo-éthane, on a obtenu des cristaux jaunes qui, après purification par recristallisation de la méthyléthylcétone au reflux, fondaient à 216°C (Kofler) et dont l'analyse élémentaire calculée pour C<sub>15</sub>H<sub>16</sub>N<sub>3</sub>O<sub>4</sub>S<sub>2</sub>Br était :

50

%	C	H	N	O	S	Br
Calculé	40,37	3,61	9,41	14,34	14,37	17,90
Trouvé	40,23	3,73	9,10	15,19	13,55	17,84

➤ 3<sup>ème</sup> étape :

- 55 *synthèse du N1-(2-bromo-éthyl)-2-méthylsulfanyl-5-nitrobenzène-1,4-diamine.*

- [0044] On a suivi le mode opératoire décrit à l'exemple 1 (2<sup>ème</sup> étape).  
 A partir de 147,3g (0,33 mole) de N-(4-amino-2-méthylsulfanyl-5-nitro-phényl)-N-(2-bromo-éthyl)-benzènesulfonamide

EP 1 018 508 A1

obtenu à l'étape précédente, on a obtenu 72,0g de cristaux rouges qui, après purification par recristallisation de l'acétate d'éthyle au reflux, fondaient à 131°C (Kofler) et dont l'analyse élémentaire calculée pour C<sub>9</sub>H<sub>12</sub>N<sub>3</sub>O<sub>2</sub>SBr était :

	%	C	H	N	O	S	Br
5	Calculé	35,31	3,95	13,72	10,45	10,47	26,10
	Trouvé	35,56	4,06	13,72	10,57	10,14	26,39

➤ 4ème étape:

10      *quaternisation du composé obtenu à la 3ème étape.*

[0045] On a suivi le mode opératoire décrit à l'exemple 1 (3ème étape).

A partir de 12,2g (0,04 mole) de N1-(2-bromo-éthyl)-2-méthylsulfanyl-5-nitro-benzène-1,4-diamine obtenu à l'étape précédente et de 3,9g (0,048 mole) de 1-méthyl-1H-imidazole (RN 616-47-7) dans le toluène, on a obtenu 11,0g de cristaux rouge-brique qui fondaient à 196°C (Kofler) et dont l'analyse élémentaire calculée pour C<sub>13</sub>H<sub>16</sub>N<sub>5</sub>O<sub>2</sub>SBr + ½ H<sub>2</sub>O était :

	%	C	H	N	O	S	Br
20	Calculé	39,30	4,82	17,63	10,07	8,07	20,11
	Trouvé	40,44	4,69	17,49	9,44	8,56	18,96

EXEMPLE 6 : Préparation du composé de formule (I)<sub>6</sub>

25      *chlorure de 1-[2-(4-amino-3-nitro-phényl-amino)-éthyl]-3-méthyl-3H-imidazol-1-i um.*  
(charge délocalisée dans le cycle imidazolique).

➤ 1ère étape:

30      *synthèse du N-(4-amino-3-nitro-phényl)-N-(2-chloro-éthyl)-4-méthyl- benzènesulfonamide.*

[0046] On a suivi le mode opératoire décrit à l'exemple 1(1ère étape).

A partir de 23,0g (0,075 mole) de N-(4-amino-3-nitro-phényl)-4-méthylbenzènesulfonamide (RN 59457-54-4) et de 29,7g (0,3 mole) de 1,2-dichloroéthane on a obtenu des cristaux jaunes qui, après purification par recristallisation de l'alcool éthylique 96° au reflux, fondaient à 146°C (Kofler) et dont l'analyse élémentaire calculée pour C<sub>15</sub>H<sub>16</sub>N<sub>3</sub>O<sub>4</sub>SCl était :

	%	C	H	N	O	S	Cl
40	Calculé	48,72	4,36	11,36	17,30	8,67	9,59
	Trouvé	48,89	4,38	11,29	17,43	8,64	9,72

➤ 2ème étape:

45      *synthèse du N4-(2-chloro-éthyl)-2-nitro-benzène-1,4-diamine et quaternisation.*

[0047] On a suivi le mode opératoire décrit à l'exemple 1 (2ème étape).

A partir de 136,0g (0,365 mole) de N-(4-amino-3-nitro-phényl)-N-(2-chloro-éthyl)-4-méthyl-benzènesulfonamide obtenu à l'étape précédente, on a obtenu 75,7g de cristaux brun-rouge de N4-(2-chloro-éthyl)-2-nitro-benzène-1,4-diamine qui, après purification par recristallisation du benzène au reflux, fondaient à 107°C (Kofler).

50      [0048] Pour la quaternisation, on a suivi le mode opératoire décrit à l'exemple 1 (3ème étape).

A partir de 10,8g (0,05 mole) de N4-(2-chloro-éthyl)-2-nitro-benzène-1,4-diamine obtenu ci-dessus et de 4,9g (0,06 mole) de 1-méthyl-1H-imidazole (RN 616-47-7) dans le toluène on a obtenu 11,5g de cristaux brun-rouge qui fondaient à 204°C et dont l'analyse élémentaire calculée pour C<sub>12</sub>H<sub>16</sub>N<sub>5</sub>O<sub>2</sub>Cl + ¼ H<sub>2</sub>O était :

	%	C	H	N	O	Cl
55	Calculé	47,69	5,50	23,17	11,91	11,73

(suite)

%	C	H	N	O	Cl
Trouvé	47,52	5,50	23,20	11,98	11,85

5

**EXEMPLE 7 : Préparation du composé de formule (I), méthylsulfate de 3-[3-(4-diéthylamino-2-nitro-phénylaminoo)-propyl]-1-méthyl-3H-imidazol-1-iun.**

10

(charge délocalisée dans le cycle imidazolique).

➤ 1ère étape:

*synthèse du diéthyl-(4-fluoro-3-nitro-phényle)-amine.*

15

[0049] Dans un mélange chauffé à 65°C, comprenant 63,0g (0,5 mole) de 4-fluoro-3-nitro-phénylamine.(RN 364-76-1) et 110g de carbonate de calcium dans 150 ml de diméthylformamide, on a coulé en 2 heures, sous agitation, 197ml (1,5 moles) de diéthylsulfate; puis on a chauffé 2 heures à 85°C-90°C.  
On a filtré chaud et coulé dans 2kg d'eau glacée.

L'huile qui a décanté a été extraite à l'acétate d'éthyle ; on a séché sur sulfate de sodium, filtré et évaporé à sec sous pression réduite.

On a obtenu 46,3g d'une huile rouge-orangé qui, après purification par passage sur une colonne de gel de silice (gradient d'heptane et d'acétate d'éthyle), a cristallisé ( $F < 50^\circ\text{C}$  - Kofler) et dont l'analyse élémentaire calculée pour  $\text{C}_{10}\text{H}_{13}\text{N}_2\text{O}_2\text{F}$  était :

25

%	C	H	N	F
Calculé	56,60	6,17	13,20	8,95
Trouvé	56,47	6,22	13,20	8,91

30

➤ 2ème étape:

*synthèse du N4,N4-diéthyl-N1-(3-imidazol-1-yl-propyl)-2-nitro-benzène-1,4-diamine.*

35

[0050] Sous agitation on a chauffé pendant 2 heures au reflux, un mélange de 8,8g (0,041 mole) de diéthyl-(4-fluoro-3-nitro-phényle)-amine obtenu à l'étape précédente, de 17,0g (0,136 mole) de 3-imidazol-1-yl-propylamine (RN 5036-48-6) et de 6,7ml de triéthylamine.

On a versé sur 100g d'eau glacée ; l'huile qui a décanté a été extraite à l'acétate d'éthyle. Puis on a séché sur sulfate de sodium, filtré et évaporé à sec sous pression réduite.

On a obtenu 12,8g d'une huile violette qui, après purification par passage sur une colonne de gel de silice (gradient d'heptane et d'acétate d'éthyle), a cristallisé ( $F > 260^\circ\text{C}$  - Kofler) et dont l'analyse élémentaire calculée pour  $\text{C}_{16}\text{H}_{23}\text{N}_5\text{O}_2$  était :

45

%	C	H	N	O
Calculé	60,55	7,30	22,07	10,08
Trouvé	60,39	7,29	22,05	10,20

➤ 3ème étape:

50

*quaternisation du composé obtenu à la 2ème étape.*

55

[0051] On a réalisé la suspension de 6,3g (0,02 mole) de N4,N4-diéthyl-N1-(3-imidazol-1-yl-propyl)-2-nitro-benzène-1,4-diamine obtenu à l'étape précédente et 2,09 ml (0,022mole) de diméthylsulfate dans 100ml d'acétate d'éthyle et on a laissé 3 heures à température ambiante, sous agitation.

Le précipité cristallisé obtenu a été essoré, lavé plusieurs fois dans l'acétate d'éthyle et séché à 50°C sous vide.

On a obtenu 8,2g de cristaux violet-foncé qui fondaient à 101°C (Kofler) et dont l'analyse élémentaire calculée pour  $\text{C}_{18}\text{H}_{29}\text{N}_5\text{O}_6\text{S}$  était :

%	C	H	N	O	S
Calculé	48,75	6,59	15,79	21,64	7,23
Trouvé	48,50	6,66	15,79	22,16	7,21

5

**EXEMPLE 8 : Préparation du composé de formule (I)<sub>8</sub>**  
**méthylsulfate de 3-(3-[bis-(2-hydroxy-éthyl)-amino]-2-nitro-phénylamino)-propyl)-1-méthyl-3H-imidazol-1-i um.**  
**(charge délocalisée dans le cycle imidazolique).**

10

> 1<sup>ère</sup> étape:

*synthèse du 2-[(2-hydroxyéthyl)-[4-(3-imidazol-1-yl-propylamino)-3-nitro-phényle]-amino]-éthanol.*

15

[0052] On a utilisé le mode opératoire décrit à l'exemple 7 (2<sup>ème</sup> étape).  
A partir de 29,3g (0,12 mole) de 2-[(4-fluoro-3-nitro-phényle)-(2-hydroxyéthyl)amino]-éthanol (RN 29705-38-2) et de 50,0g (0,4 mole) de 3-imidazol-1-yl-propylamine (RN 5036-48-6) on a obtenu 39,0g de cristaux violets qui, après purification par recristallisation de l'alcool éthylique 96° au reflux, fondaient à 141°C (Kofler) et dont l'analyse élémentaire calculée pour C<sub>16</sub>H<sub>23</sub>N<sub>5</sub>O<sub>4</sub> était.:

20  
25

%	C	H	N	O
Calculé	55,00	6,64	20,04	18,32
Trouvé	54,77	6,37	20,35	18,39

> 2<sup>ème</sup> étape:

*quatemisation du composé obtenu à la 1<sup>ère</sup> étape.*

30

[0053] On a suivi le mode opératoire décrit à l'exemple 7 (3<sup>ème</sup> étape).  
A partir de 14,0g (0,04 mole) de 2-[(2-hydroxyéthyl)-[4-(3-imidazol-1-yl-propylamino)-3-nitro-phényle]-amino]-éthanol obtenu à l'étape précédente et de 4,2 ml (0,044 mole) de diméthylsulfate, on a obtenu 17,9g d'une huile bleu-violet dont l'analyse élémentaire calculée pour C<sub>18</sub>H<sub>29</sub>N<sub>5</sub>O<sub>8</sub>S + ½ H<sub>2</sub>O était :

35

%	C	H	N	O	S
Calculé	44,62	6,24	14,45	28,07	6,62
Trouvé	44,49	6,54	13,88	28,22	6,67

40

**EXEMPLE 9 : Préparation du composé de formule (I)<sub>9</sub>**  
**méthylsulfate de 1-méthyl-3-[3-(3-méthylamino-4-nitro-phénylamino)-propyl]-3H-imidazol-1-i um.**  
**(charge délocalisée dans le cycle imidazolique).**

45

> 1<sup>ère</sup> étape:

*synthèse du N1-(3-imidazol-1-yl-propyl)-N3-méthyl-4-nitrobenzène-1,3-diamine.*

50

[0054] On a suivi le mode opératoire décrit à l'exemple 7 (2<sup>ème</sup> étape).  
A partir de 37,3g (0,2 mole) de (5-chloro-2-nitro-phényle)-méthyl-amine (RN 35966-84-8) et de 37,5g (0,3 mole) de 3-imidazol-1-yl-propylamine (RN 5036-48-6) on a obtenu des cristaux jaune (52,0g) qui, après purification par recristallisation de l'alcool éthylique 96° au reflux, fondaient à 145°C (Kofler) et dont l'analyse élémentaire calculée pour C<sub>13</sub>H<sub>17</sub>N<sub>5</sub>O<sub>2</sub> était :

55

%	C	H	N	O
Calculé	56,72	6,22	25,44	11,62
Trouvé	56,64	6,34	25,37	11,66

> 2<sup>ème</sup> étape:

*quaternisation du composé obtenu à la 1<sup>ère</sup> étape.*

- 5 [0055] On a suivi le mode opératoire décrit à l'exemple 7 (3<sup>ème</sup> étape).

A partir de 8,2g (0,03 mole) de N1-(3-imidazol-1-yl-propyl)-N3-méthyl-4-nitro-benzène-1,3-diamine obtenu à l'étape précédente et de 3,2 ml (0,034 mole) de diméthylsulfate on a obtenu 11,9g de cristaux jaunes qui fondaient à 120°C (Kofler) et dont l'analyse élémentaire calculée pour C<sub>15</sub>H<sub>23</sub>N<sub>5</sub>O<sub>6</sub>S était :

10

%	C	H	N	O	S
Calculé	44,88	5,77	17,45	23,91	7,99
Trouvé	44,75	5,80	17,61	24,12	7,90

15

**EXAMPLE 10 : Préparation du composé de formule (I)<sub>10</sub>**

disulfate acide de 3-(3-Chloro-5-[3-(3-méthyl-3H-imidazol-1-iun)-propylamino]-4-nitro-phénylamino)-propyl)-1-méthyl-3H-imidazol-1-iun.

(charge délocalisée dans le cycle imidazolique).

20

> 1<sup>ère</sup> étape:

*synthèse du 4-chloro-N1, N3-bis-(3-imidazol-1-yl-propyl)-6-nitro-benzène-1,3-diamine.*

25

[0056] Sous agitation, on a chauffé pendant 9 heures au reflux, un mélange de 113,2g (0,5 mole) de 1,2,4-trichloro-5-nitrobenzène (RN 89-69-0), de 250,4g (2 moles) de 3-imidazol-1-yl-propylamine (RN 5036-48-6) et de 138g (1 mole) de carbonate de calcium dans 660 ml de dioxane.

On a versé dans 3,3 l d'eau glacée, essoré le précipité cristallisé, réempâté dans l'eau et séché sous vide à 50°C sur anhydride phosphorique.

30

Après purification par recristallisation de l'alcool absolu au reflux, on a obtenu 139,3g de cristaux jaunes qui fondaient à 108-110°C (Kofler) et dont l'analyse élémentaire calculée pour C<sub>18</sub>H<sub>22</sub>N<sub>7</sub>O<sub>2</sub>Cl + 1,5 H<sub>2</sub>O était :

35

%	C	H	N	O	Cl
Calculé	50,17	5,85	22,75	13,00	8,23
Trouvé	50,57	6,07	22,85	13,10	8,00

40

> 2<sup>ème</sup> étape:

*quaternisation du composé obtenu à la 1<sup>ère</sup> étape.*

45

[0057] On a suivi le mode opératoire décrit à l'exemple 7 (3<sup>ème</sup> étape).

A partir de 21,5g (0,05 mole) de 4-chloro-N1, N3-bis-(3-imidazol-1-yl-propyl)-6-nitro-benzène-1,3-diamine cristallisé avec 1,5 molécule d'eau obtenu à l'étape précédente et de 14,3g (0,113 mole) de diméthylsulfate, et après réempâtage dans l'alcool absolu chauffé à 30°C, on a obtenu 12,0g de cristaux jaunes fondant à 188-190°C (Kofler) et dont l'analyse élémentaire calculée pour C<sub>20</sub>H<sub>30</sub>N<sub>7</sub>O<sub>10</sub>S<sub>2</sub>Cl était :

50

%	C	H	N	O	Cl	S
Calculé	38,25	4,81	15,61	25,47	5,64	10,21
Trouvé	37,90	4,88	15,46	25,42	5,45	10,23

**EXAMPLE 11 : Préparation du composé de formule (I)<sub>15</sub>**

chlorure de 3-méthyl-1-(2-[méthyl-(4-méthylamino-3-nitro-phényl)-amino]-éthyl)-3H-imidazol-1-iun, monohydrate (charge délocalisée dans le cycle imidazolique).

55

[0058] On a suivi le mode opératoire décrit à l'exemple 1 (3<sup>ème</sup> étape).

A partir de 41,4g (0,17 mole) de N4-(2-chloro-éthyl)-N1,N4-diméthyl-2-nitro-benzène-1,4-diamine (RN14607-54-6) et de 41,8g (0,51 mole) de 1-méthyl-1H-imidazole (RN 616-47-7) dans 100ml de toluène, on a obtenu, après recristalli-

EP 1 018 508 A1

sation de l'éthanol au reflux, 37,8g de cristaux violets de chlorure de 3-méthyl-1-{2-[méthyl-(4-méthylamino-3-nitrophényl)-amino]-éthyl}-3H-imidazol-1-iun, monohydrate, qui fondaient à 135°C (Kofler) et dont l'analyse élémentaire calculée pour  $C_{14}H_{20}N_5O_2Cl + H_2O$  était :

%	C	H	N	O	Cl
Calculé	48,91	6,45	20,37	13,96	10,31
Trouvé	48,65	6,50	20,29	14,00	10,28

**EXEMPLES DE COMPOSITIONS TINCTORIALES**

**EXEMPLE 1:**

[0059] On a préparé la composition de teinture suivante :  
(toutes teneurs exprimées en grammes - M.A. désigne Matière Active)

Colorant de formule (I) <sub>9</sub>	0,344
Hydroxyéthylcellulose vendue sous la dénomination NATROSOL 250 MR par la société Aqualon	0,72
Alcool benzylque	4
Polyéthylèneglycol à 6 oxyde d'éthylène	6
Alkyl(C <sub>8</sub> -C <sub>10</sub> ) polyglucoside en solution aqueuse à 60% M.A. vendu sous la dénomination ORAMIX	
CG 110 par la société Seppic	4,5 M.A.
Tampon phosphate pH 9 (acide borique/chlorure de potassium/hydroxyde de sodium q.s.p)	100

[0060] On a appliqué la composition ci-dessus sur des mèches de cheveux gris naturels ou permanentés à 90% de blancs et on a laissé poser pendant 20 minutes. Après rinçage à l'eau courante et séchage, les cheveux ont été teints dans une nuance violet irisé.

**EXEMPLES 2 à 7:**

[0061] On a préparé les six compositions de teinture suivantes :  
(toutes teneurs exprimées en grammes)

EXEMPLE	2	3	4	5	6	7
Composé de formule (I) <sub>1</sub>	0,298					
Composé de formule (I) <sub>2</sub>		0,356				
Composé de formule (I) <sub>3</sub>			0,377			
Composé de formule (I) <sub>4</sub>				0,332		
Composé de formule (I) <sub>5</sub>					0,391	
Composé de formule (I) <sub>6</sub>						0,385
Monoéthyléther d'éthylèneglycol	10	10	10	10	10	10
Mélange alcool cétylstéarylque/lauryl sulfate de sodium commercialisé sous la dénomination SINNOWAX SX par la société HENKEL	2	2	2	2	2	2
Alcool gras linéaire (C <sub>13</sub> -C <sub>15</sub> ) oxyéthyléné (30E) vendu sous la dénomination SYNPERONIC A3 par la société I.C.I	3	3	3	3	3	3
Alcool gras linéaire (C <sub>13</sub> -C <sub>15</sub> ) oxyéthyléné (70E) vendu sous la dénomination SYNPERONIC A7 par la société I.C.I	2	2	2	2	2	2
Bromure de triméthylcétylammonium	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5
Monoéthanolamine qs pH 8 8	8	8	8	8	8	8

(suite)

EXEMPLE	2	3	4	5	6	7
Eau déminéralisée qsp	100	100	100	100	100	100

5

[0062] On a appliqué chacune des compositions ci-dessus sur des mèches de cheveux gris permanentés à 90% de blancs et on a laissé poser pendant 20 minutes. Après rinçage à l'eau courante et séchage, les cheveux ont été teints dans une nuance qui est exprimée dans le tableau ci-dessous.

10

Composition de l'exemple 2	légèrement violine
Composition de l'exemple 3	irisé légèrement rouge
Composition de l'exemple 4	cuvré rouge
Composition de l'exemple 5	cuvré rouge
Composition de l'exemple 6	irisé légèrement cuivré
Composition de l'exemple 7	cuvré

15

10

#### EXEMPLES 8 et 9:

[0063] On a préparé les deux compositions de teinture suivantes :  
*(toutes teneurs exprimées en grammes)*

25

EXEMPLE	8	9
Composé de formule (I) <sub>8</sub>	0,356	
Composé de formule (I) <sub>9</sub>		0,344
Diéthanolamide oléïque	3	3
Acide laurique	1	1
Monoéthyléther de l'éthylèneglycol	5	5
Hydroxyéthylcellulose	2	2
2-amino-2-méthyl-1-propanol	q.s	pH.
Eau déminéralisée	q.s.p	100
	100	100

30

35

40

[0064] On a appliqué chacune des compositions ci-dessus sur des mèches de cheveux gris permanentés à 90% de blancs et on a laissé poser pendant 20 minutes. Après rinçage à l'eau courante et séchage, les cheveux ont été teints dans une nuance qui est exprimée dans le tableau ci-dessous.

45

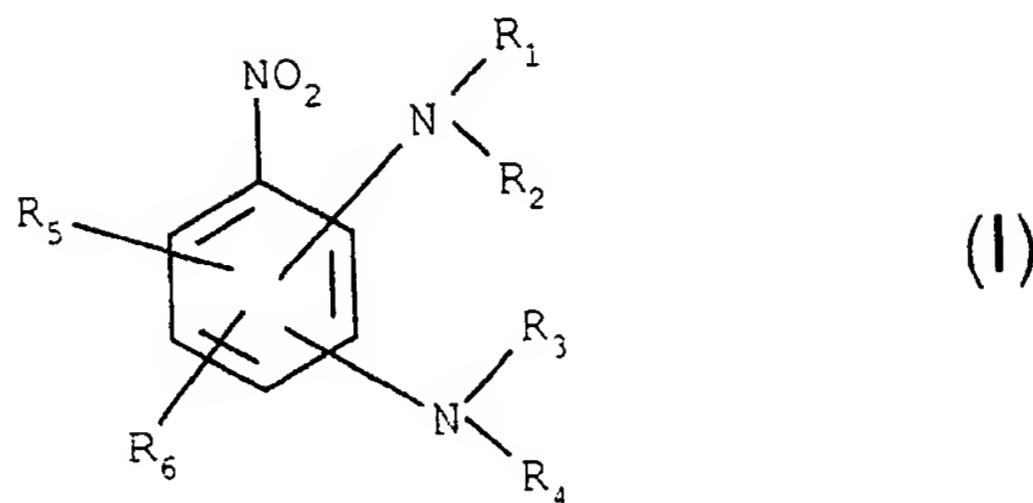
Composition de l'exemple 8	violet
Composition de l'exemple 9	violet

#### Revendications

1. Nitrophénylénediamines cationiques monobenzéniques de formule (I) et leurs sels d'addition avec un acide :

50

55



formule dans laquelle,

- 15

  - $R_1$ ,  $R_2$ ,  $R_3$ , et  $R_4$ , qui peuvent être identiques ou différents, représentent un atome d'hydrogène ; un groupe-  
ment Z défini ci-après ; un radical alkyle en  $C_1$ - $C_6$  ; un radical monohydroxyalkyle en  $C_1$ - $C_6$  ; un radical poly-  
hydroxyalkyle en  $C_2$ - $C_6$  ; un radical alcoxy( $C_1$ - $C_6$ )alkyle en  $C_1$ - $C_6$  ; un radical aryle ; un radical benzyle ; un  
hydroxyalkyle en  $C_1$ - $C_6$  ; un radical carbamylalkyle en  $C_1$ - $C_6$  ; un radical N-alkyl( $C_1$ - $C_6$ )carbamylalkyle  
radical cyanoalkyle en  $C_1$ - $C_6$  ; un radical thiocarbamylalkyle en  $C_1$ - $C_6$  ; un radical thiocarbamylalkyle en  $C_1$ - $C_6$  ;  
en  $C_1$ - $C_6$  ; un radical N,N-dialkyl( $C_1$ - $C_6$ )carbamylalkyle en  $C_1$ - $C_6$  ; un radical alkyl( $C_1$ - $C_6$ )carboxyalkyle en  
un radical trifluoroalkyle en  $C_1$ - $C_6$  ; un radical sulfoalkyle en  $C_1$ - $C_6$  ; un radical alkyl( $C_1$ - $C_6$ )carboxyalkyle en  
 $C_1$ - $C_6$  ; un radical aminosulfonylalkyle en  $C_1$ - $C_6$  ; un radical N- $C_1$ - $C_6$  ; un radical alkyl( $C_1$ - $C_6$ )sulfinylalkyle en  $C_1$ - $C_6$  ; un radical N- $C_1$ - $C_6$  ; un radical N-alkyl( $C_1$ - $C_6$ )aminosulfonylalkyle en  $C_1$ - $C_6$  ; un radical N,N-dialk-  
Z-aminosulfonylalkyle en  $C_1$ - $C_6$  ; un radical N-alkyl( $C_1$ - $C_6$ )aminosulfonylalkyle en  $C_1$ - $C_6$  ; un radical N,N-dialk-  
Y-aminosulfonylalkyle en  $C_1$ - $C_6$  ; un radical alkyl( $C_1$ - $C_6$ )carbonylalkyle en  $C_1$ - $C_6$  ; un radical aminoalk-  
yle en  $C_1$ - $C_6$  dont l'alkyle est substitué ou non substitué par un ou plusieurs radicaux hydroxy ; un radical  
aminoalkyle( $C_1$ - $C_6$ ) dont l'alkyle est substitué ou non substitué par un ou plusieurs radicaux hydroxy et dont  
l'amine est substituée par un ou deux radicaux, identiques ou différents, choisis parmi les radicaux alkyle,  
l'amine est substituée par un ou deux radicaux, identiques ou différents, choisis parmi les radicaux alkyle,  
monohydroxyalkyle en  $C_1$ - $C_6$ , polyhydroxyalkyle en  $C_2$ - $C_6$ , alkyl( $C_1$ - $C_6$ )carbonyle, carbamyle, N-alkyl( $C_1$ - $C_6$ )  
carbamyle ou N,N-dialkyl( $C_1$ - $C_6$ )carbamyle, alkyl( $C_1$ - $C_6$ )sulfonyle, formyle, trifluoroalkyl( $C_1$ - $C_6$ )carbonyle,  
carbamyle ou N,N-dialkyl( $C_1$ - $C_6$ )carboxy, thiocarbamyle, ou par un groupement Z défini ci-après, ou pouvant former ensemble,  
alkyl( $C_1$ - $C_6$ )carboxy, thiocarbamyle, ou par un groupement Z défini ci-après, ou pouvant former ensemble,  
avec l'atome d'azote auquel ils sont rattachés, un cycle à 5 ou 6 chaînons, carboné, ou contenant un ou  
plusieurs hétéroatomes ;

20

  - $R_5$ ,  $R_6$ , qui peuvent être identiques ou différents, représentent un atome d'hydrogène ; un atome d'halogène ;  
un groupement Z défini ci-après ; un radical alkyl( $C_1$ - $C_6$ ) carbonyle ; un radical aminoalkyl( $C_1$ - $C_6$ )carbonyle;  
un radical N-Z-aminoalkyl( $C_1$ - $C_6$ )carbonyle; un radical N-alkyl( $C_1$ - $C_6$ )aminoalkyl( $C_1$ - $C_6$ )carbonyle ; un radical  
N,N-dialkyl( $C_1$ - $C_6$ )aminoalkyl( $C_1$ - $C_6$ )carbonyle; un radical aminoalkyl( $C_1$ - $C_6$ )carbonylalkyle( $C_1$ - $C_6$ ) ; un radi-  
cal N-Z-aminoalkyl( $C_1$ - $C_6$ )carbonylalkyle( $C_1$ - $C_6$ ) ; un radical N-alkyl( $C_1$ - $C_6$ )aminoalkyl( $C_1$ - $C_6$ )carbonylalkyle  
( $C_1$ - $C_6$ ) ; un radical N,N-dialkyl( $C_1$ - $C_6$ )aminoalkyl( $C_1$ - $C_6$ )carbonylalkyle( $C_1$ - $C_6$ ) ; un radical carboxy ; un radical  
( $C_1$ - $C_6$ ) ; un radical N,N-dialkyl( $C_1$ - $C_6$ )aminoalkyl( $C_1$ - $C_6$ )carbonylalkyle( $C_1$ - $C_6$ ) ; un radical carboxy ; un radical  
N-Z-alkyl( $C_1$ - $C_6$ ) carboxy ; un radical alkyl( $C_1$ - $C_6$ ) sulfonyle ; un radical aminosulfonyle ; un radical N-Z-  
alkyl( $C_1$ - $C_6$ ) carboxy ; un radical N-alkyl( $C_1$ - $C_6$ )aminosulfonyle; un radical N,N-dialkyl( $C_1$ - $C_6$ )aminosulfonyle; un ra-  
minosulfonyle ; un radical N-alkyl( $C_1$ - $C_6$ )aminosulfonyle; un radical N,Z-aminosulfonylalkyle( $C_1$ - $C_6$ ) ; un radical N-alkyl( $C_1$ - $C_6$ )ami-  
nosulfonylalkyle( $C_1$ - $C_6$ ) ; un radical N-Z-aminosulfonylalkyle( $C_1$ - $C_6$ ) ; un radical N-alkyl( $C_1$ - $C_6$ )ami-  
nosulfonylalkyle( $C_1$ - $C_6$ ) ; un radical N,N-dialkyl( $C_1$ - $C_6$ )aminosulfonylalkyle( $C_1$ - $C_6$ ) ; un radical carbamyle ; un  
radical N-alkyl( $C_1$ - $C_6$ )carbamyle ; un radical N,N-dialkyl( $C_1$ - $C_6$ )carbamyle ; un radical carbamylalkyle( $C_1$ - $C_6$ ) ;  
radical N-alkyl( $C_1$ - $C_6$ )carbamyle ; un radical N,N-dialkyl( $C_1$ - $C_6$ )carbamyle ; un radical carbamylalkyle( $C_1$ - $C_6$ ) ; un ra-  
radical N-alkyl( $C_1$ - $C_6$ )carbamylalkyle( $C_1$ - $C_6$ ) ; un radical N,N-dialkyl( $C_1$ - $C_6$ )carbamylalkyle( $C_1$ - $C_6$ ) ; un ra-  
dical alkyle en  $C_1$ - $C_6$  ; un radical monohydroxyalkyle en  $C_1$ - $C_6$  ; un radical polyhydroxyalkyle en  $C_2$ - $C_6$  ; un  
radical alkyle en  $C_1$ - $C_6$  ; un radical alcoxy( $C_1$ - $C_6$ )alkyle en  $C_1$ - $C_6$  ; un radical trifluoroalkyle en  $C_1$ - $C_6$  ; un radical cyano ; un radical am-  
inoalkyle( $C_1$ - $C_6$ ) dont l'alkyle est substitué ou non substitué par un ou plusieurs radicaux hydroxy et dont l'amine  
est non substituée ou substituée par un ou deux radicaux, identiques ou différents, choisis parmi les radicaux  
alkyle en  $C_1$ - $C_6$ , monohydroxyalkyle en  $C_1$ - $C_6$ , polyhydroxyalkyle en  $C_2$ - $C_6$ , alkyl( $C_1$ - $C_6$ )carbonyle, carbamyle,  
alkyle en  $C_1$ - $C_6$ , monohydroxyalkyle en  $C_1$ - $C_6$ , polyhydroxyalkyle en  $C_2$ - $C_6$ , alkyl( $C_1$ - $C_6$ )carbonyle, carbamyle, N-alkyl( $C_1$ - $C_6$ )carbamyle ou N,N-dialkyl( $C_1$ - $C_6$ )carbamyle, alkyl( $C_1$ - $C_6$ )sulfonyle, formyle, trifluoroalkyl( $C_1$ - $C_6$ )carbonyle,  
carbamyle ou N,N-dialkyl( $C_1$ - $C_6$ )carboxy, thiocarbamyle, ou par un groupement Z défini ci-après ; un groupement  
C<sub>6</sub>carbonyle, alkyl( $C_1$ - $C_6$ )carboxy, thiocarbamyle, ou par un groupement Z défini ci-après ; ou pouvant former ensemble,  
avec l'atome d'azote auquel ils sont rattachés, un OR<sub>7</sub> ou -SR<sub>7</sub> défini ci-après ; ou pouvant former ensemble, avec l'atome d'azote auquel ils sont rattachés, un  
cycle à 5 ou 6 chaînons, carboné, ou contenant un ou plusieurs hétéroatomes ;

25

30

35

40

45

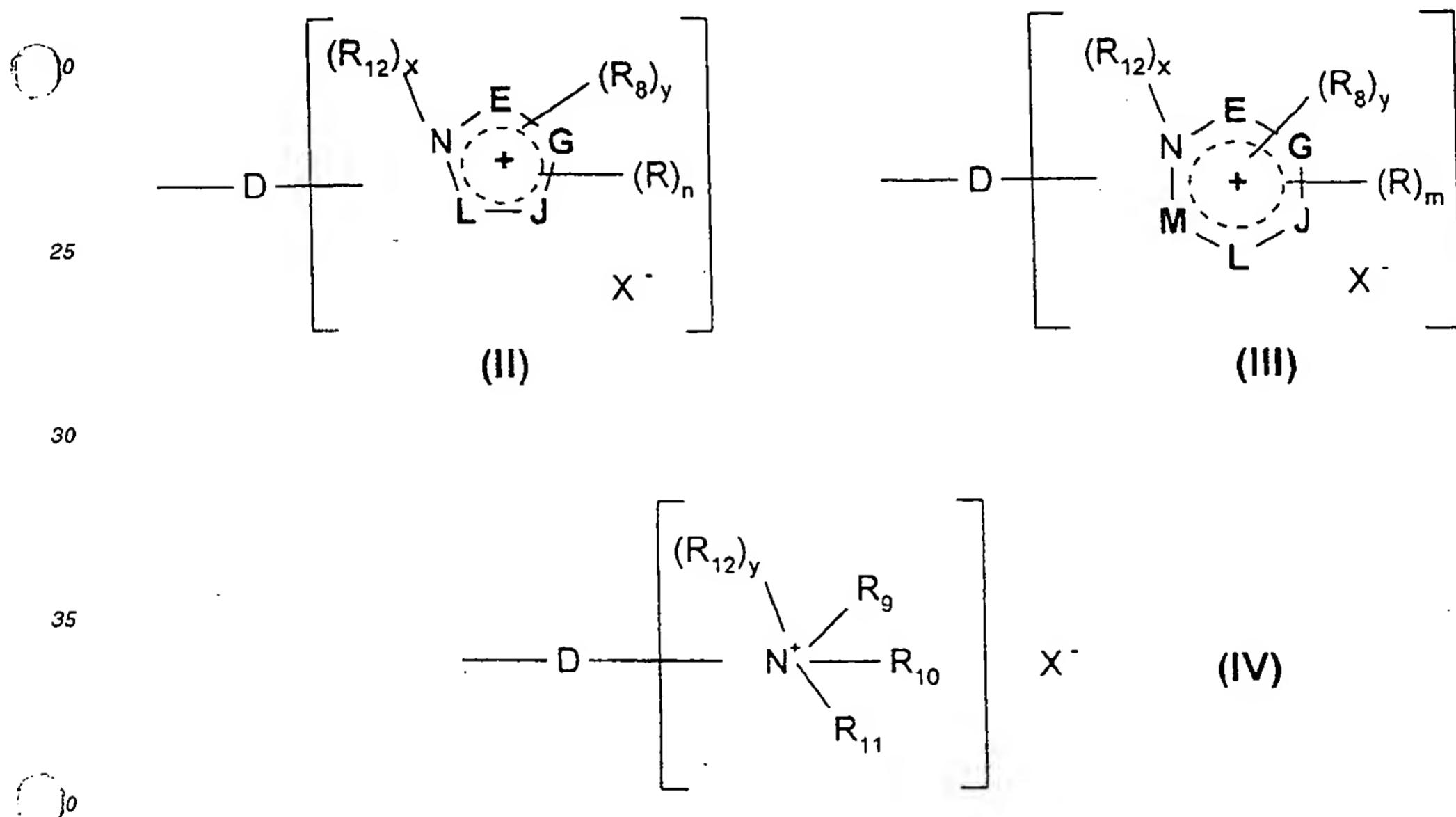
50

55

  - $R_7$  désigne un atome d'hydrogène ; un radical alkyle en  $C_1$ - $C_6$ ; un radical monohydroxyalkyle en  $C_1$ - $C_6$  ; un  
radical polyhydroxyalkyle en  $C_2$ - $C_6$  ; un groupement Z ; un radical alcoxy( $C_1$ - $C_6$ )alkyle en  $C_1$ - $C_6$  ; un radical  
aryle ; un radical benzyle ; un radical carboxyalkyle en  $C_1$ - $C_6$  ; un radical alkyl( $C_1$ - $C_6$ )carboxyalkyle en  $C_1$ -

$C_6$ ; un radical cyanoalkyle en  $C_1$ - $C_6$ ; un radical carbamylalkyle en  $C_1$ - $C_6$ ; un radical  $N$ -alkyl( $C_1$ - $C_6$ )carbamylalkyle en  $C_1$ - $C_6$ ; un radical  $N,N$ -dialkyl( $C_1$ - $C_6$ )carbamylalkyle en  $C_1$ - $C_6$ ; un radical trifluoroalkyle en  $C_1$ - $C_6$ ; un radical aminosulfonylalkyle en  $C_1$ - $C_6$ ; un radical  $N$ - $Z$ -aminosulfonylalkyle en  $C_1$ - $C_6$ ; un radical  $N$ -alkyl( $C_1$ - $C_6$ )aminosulfonylalkyle en  $C_1$ - $C_6$ ; un radical  $N,N$ -dialkyl( $C_1$ - $C_6$ )aminosulfonylalkyle en  $C_1$ - $C_6$ ; un radical alkyl( $C_1$ - $C_6$ )sulfinylalkyle en  $C_1$ - $C_6$ ; un radical alkyl( $C_1$ - $C_6$ )sulfonylalkyle en  $C_1$ - $C_6$ ; un radical alkyl( $C_1$ - $C_6$ )carbonylalkyle en  $C_1$ - $C_6$ ; un radical aminoalkyle en  $C_1$ - $C_6$  dont l'alkyle est non substitué ou substitué par un ou plusieurs radicaux hydroxy; un radical aminoalkyle en  $C_1$ - $C_6$  dont l'alkyle est non substitué ou substitué par un ou plusieurs radicaux hydroxy et dont l'amine est substituée par un ou deux radicaux, identiques ou différents, choisis parmi les radicaux alkyle( $C_1$ - $C_6$ ), monohydroxyalkyle( $C_1$ - $C_6$ ), polyhydroxyalkyle( $C_2$ - $C_6$ ), alkyl( $C_1$ - $C_6$ )carbonyle, formyle, trifluoroalkyl( $C_1$ - $C_6$ )carbonyle, alkyl( $C_1$ - $C_6$ )carboxy, carbamyle,  $N$ -alkyl( $C_1$ - $C_6$ )carbamyle,  $N,N$ -dialkyl( $C_1$ - $C_6$ )carbamyle, thiocarbamyle, alkyl( $C_1$ - $C_6$ )sulfone, ou par un groupement  $Z$  défini ci-après; ou pouvant former ensemble, avec l'atome d'azote auquel ils sont rattachés, un cycle à 5 ou 6 chainons, carboné, ou contenant un ou plusieurs hétéroatomes;

- 15 • Z est choisi parmi les groupements cationiques insaturés de formules (II) et (III) suivantes, et les groupements cationiques saturés de formule (IV) suivante :



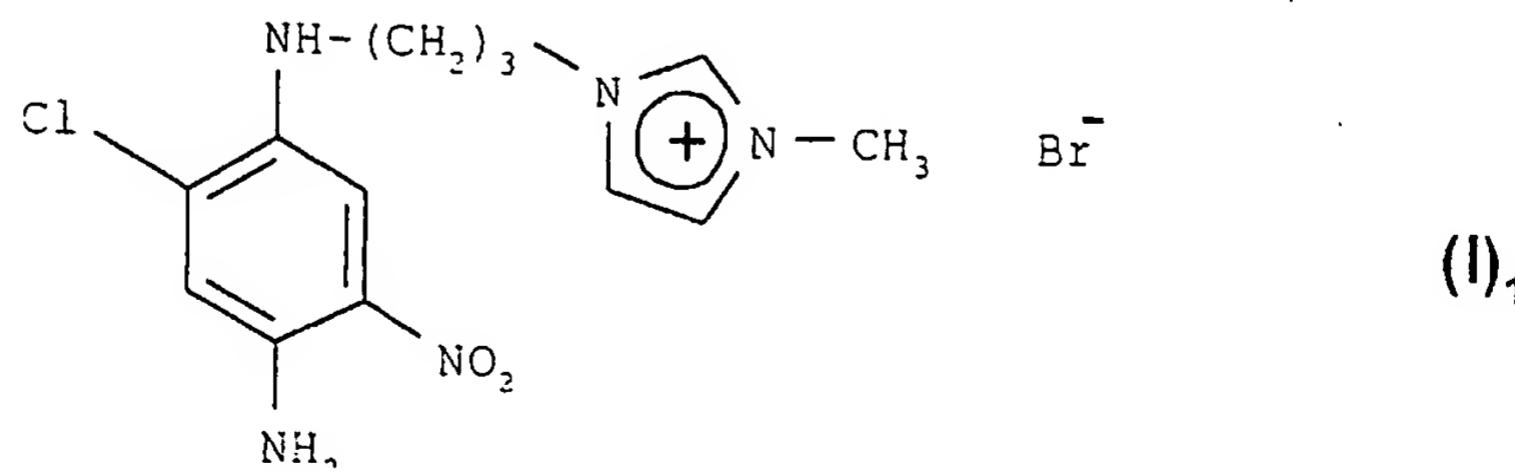
dans lesquelles :

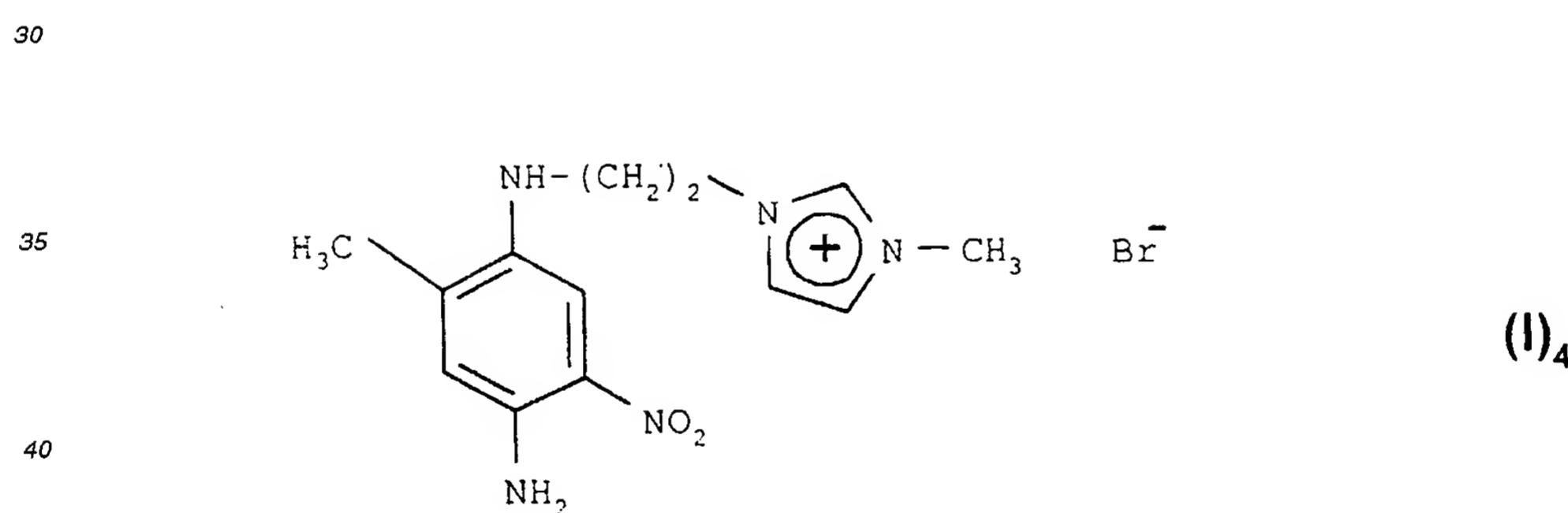
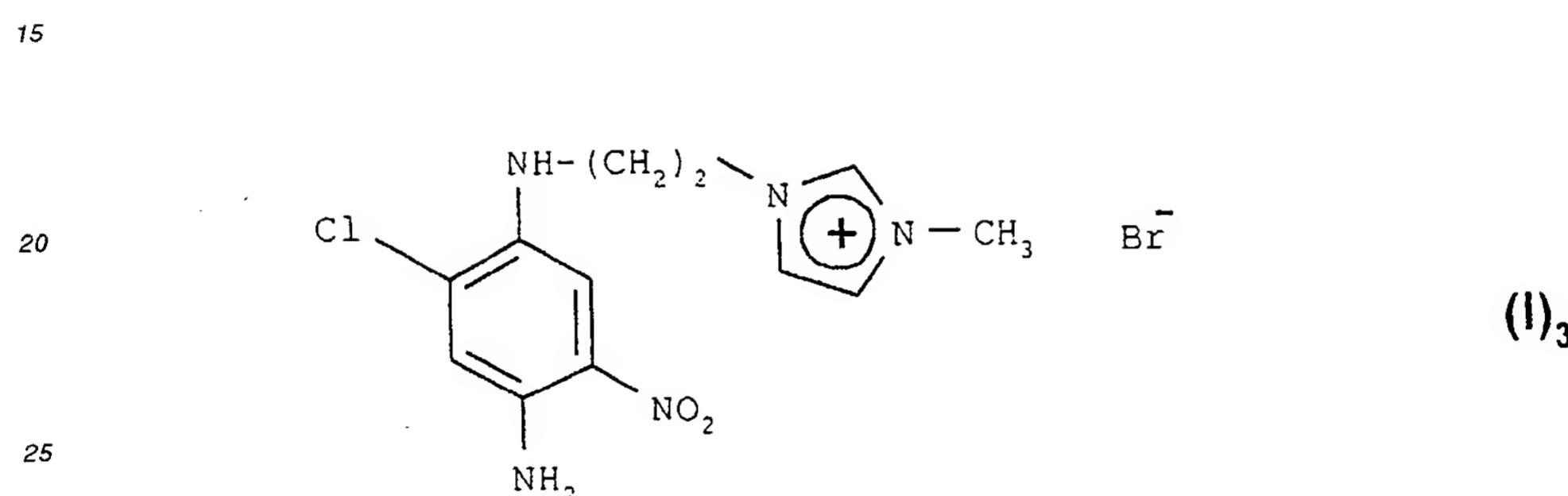
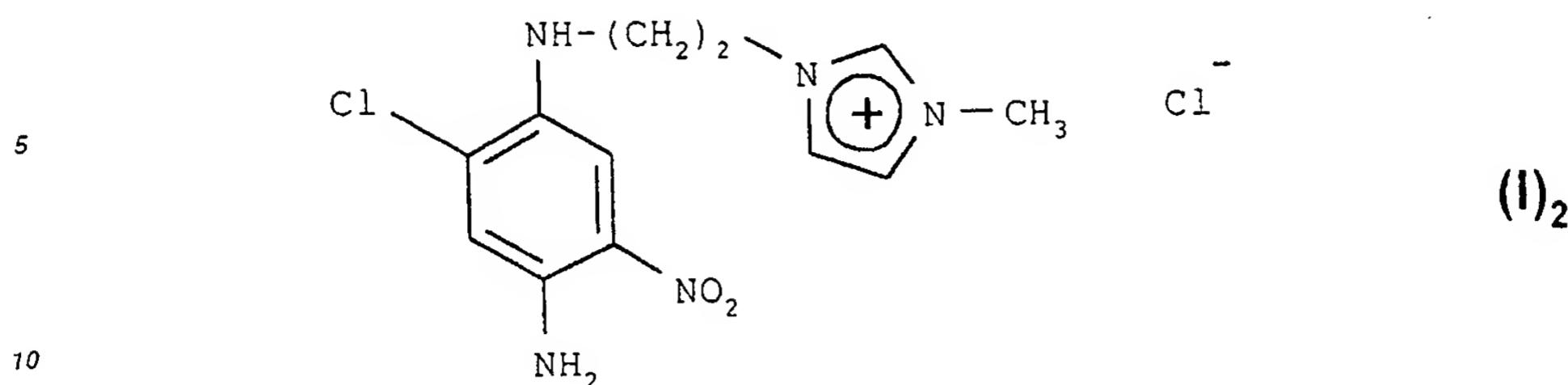
- D est un bras de liaison qui représente une chaîne alkyle comportant de préférence de 1 à 14 atomes de carbone, linéaire ou ramifiée pouvant être interrompue par un ou plusieurs hétéroatomes tels que des atomes d'oxygène, de soufre ou d'azote, et pouvant être substituée par un ou plusieurs radicaux hydroxyle ou alcoxy en C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, et pouvant porter une ou plusieurs fonctions cétone ;
  - les sommets E, G, J, L et M, identiques ou différents, représentent un atome de carbone, d'oxygène, de soufre ou d'azote ;
  - n est un nombre entier compris entre 0 et 4 inclusivement ;
  - m est un nombre entier compris entre 0 et 5 inclusivement ;
  - les radicaux R, identiques ou différents, représentent un second groupement Z identique ou différent du premier groupement Z, un atome d'halogène, un radical hydroxyle, un radical alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, un radical mono-hydroxyalkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, un radical polyhydroxyalkyle en C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>, un radical nitro, un radical cyano, un radical

5 cyanoalkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, un radical alcoxy en C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, un radical trialkyl(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)silanealkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, un radical amido, un radical aldéhydo, un radical carboxyle, un radical alkylcarbonyle en C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, un radical thio, un radical thioalkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, un radical alkyl(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)thio, un radical amino, un radical amino protégé par un radical alkyl(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)carbonyle, carbamyle ou alkyl(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)sulfonyle; un groupement NHR<sup>n</sup> ou NR<sup>n</sup>R<sup>m</sup> dans lesquels R<sup>n</sup> et R<sup>m</sup>, identiques ou différents, représentent un radical alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, un radical monohydroxyalkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> ou un radical polyhydroxyalkyle en C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>;

- 10 • R<sub>8</sub> représente un radical alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, un radical monohydroxyalkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, un radical polyhydroxyalkyle en C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>, un radical cyanoalkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, un radical trialkyl(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)silanealkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, un radical alcoxy(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, un radical carbamylalkyle C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, un radical alkyl(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)carboxyalkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, un radical benzyle, un second groupement Z identique ou différent du premier groupement Z ;
- 15 • R<sub>9</sub>, R<sub>10</sub> et R<sub>11</sub>, identiques ou différents, représentent un radical alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, un radical monohydroxyalkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, un radical polyhydroxyalkyle en C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>, un radical alcoxy(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, un radical cyanoalkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, un radical aryle, un radical benzyle, un radical amidoalkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, un radical trialkyl(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)silanealkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> ou un radical aminoalkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> dont l'amine est protégée par un radical alkyl(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)carbonyle, carbamyle, ou alkyl(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)sulfonyle; deux des radicaux R<sub>9</sub>, R<sub>10</sub> et R<sub>11</sub> peuvent également former ensemble, avec l'atome d'azote auquel ils sont rattachés, un cycle saturé à 5 ou 6 chaînons, carboné, ou pouvant contenir un ou plusieurs hétéroatomes, tel que par exemple un cycle pyrrolidine, un cycle pipéridine, un cycle pipérazine ou un cycle morpholine, ledit cycle pouvant être ou non substitué par un atome d'halogène, un radical hydroxyle, un radical alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, un radical monohydroxyalkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, un radical polyhydroxyalkyle en C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>, un radical nitro, un radical cyano, un radical cyanoalkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, un radical alcoxy en C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, un radical trialkyl(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)silanealkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, un radical amido, un radical aldéhydo, un radical carboxyle, un radical cétoalkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, un radical thio, un radical thioalkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, un radical alkyl(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)thio, un radical amino, un radical amino protégé par un radical alkyl(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)carbonyle, carbamyle ou alkyl(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)sulfonyle ;
- 20 • l'un des radicaux R<sub>9</sub>, R<sub>10</sub> et R<sub>11</sub> peut également représenter un second groupement Z, identique ou différent du premier groupement Z ;
- 25 • R<sub>12</sub> représente un radical alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>; un radical monohydroxyalkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>; un radical polyhydroxyalkyle en C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>; un radical aryle; un radical benzyle; un radical aminoalkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, un radical aminoalkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> dont l'amine est protégée par un radical alkyl(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)carbonyle, carbamyle ou alkyl(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)sulfonyle; un radical carboxyalkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>; un radical cyanoalkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>; un radical carbamylalkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>; un radical trifluoroalkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>; un radical trialkyl(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)silanealkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>; un radical sulfonamidoalkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>; un radical alkyl(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)carboxyalkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>; un radical alkyl(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)sulfinylalkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>; un radical alkyl(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)sulfonylalkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>; un radical alkyl(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)cétoalkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>; un radical N-alkyl(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)carbamylalkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>; un radical N-alkyl(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)sulfonamidoalkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> ;
- 30 • x et y sont des nombres entiers égaux à 0 ou 1 ; avec les conditions suivantes :
- 35 • - dans les groupements cationiques insaturés de formule (II) :
  - 40 - lorsque x = 0, le bras de liaison D est rattaché à l'atome d'azote,
  - lorsque x = 1, le bras de liaison D est rattaché à l'un des sommets E, G, J ou L,
  - 45 - y ne peut prendre la valeur 1 que :
    - 50 1) lorsque les sommets E, G, J et L représentent simultanément un atome de carbone, et que le radical R<sub>8</sub> est porté par l'atome d'azote du cycle insaturé ; ou bien
    - 2) lorsqu'au moins un des sommets E, G, J et L représente un atome d'azote sur lequel le radical R<sub>8</sub> est fixé ;
- 55 • - dans les groupements cationiques insaturés de formule (III):
  - lorsque x = 0, le bras de liaison D est rattaché à l'atome d'azote,
  - lorsque x = 1, le bras de liaison D est rattaché à l'un des sommets E, G, J, L ou M,
  - y ne peut prendre la valeur 1 que lorsqu'au moins un des sommets E, G, J, L et M représente un atome divalent, et que le radical R<sub>8</sub> est porté par l'atome d'azote du cycle insaturé ;

- dans les groupements cationiques de formule (IV) :
    - lorsque  $x = 0$ , alors le bras de liaison D est rattaché à l'atome d'azote portant les radicaux  $R_9$  à  $R_{11}$ ,
    - lorsque  $x = 1$ , alors deux des radicaux  $R_9$  à  $R_{11}$  forment conjointement avec l'atome d'azote auquel ils sont rattachés un cycle saturé à 5 ou 6 chaînons tel que défini précédemment; et le bras de liaison D est porté par un atome de carbone dudit cycle saturé;
  - $X^-$  représente un anion monovalent ou divalent,
- 10 étant entendu :
- que le nombre de groupements cationiques insaturés Z de formule (II), dans lesquels au moins un des sommets E, G, J et L représente un atome d'azote, est au moins égal à 1, et
  - que, lorsque un et un seul des radicaux  $R_1$  à  $R_4$  ou  $R_7$  désigne un groupement Z dans lequel le bras de liaison D représente une chaîne alkyle comportant une fonction cétone, alors ladite fonction cétone n'est pas directement rattachée à l'atome d'azote du groupement  $NR_1R_2$  ou  $NR_3R_4$  ou à l'atome d'oxygène du groupement  $OR_7$ .
- 15 20 25 30 35 40 45 50 55 60 65 70 75 80 85 90 95 100
2. Nitrophénylénediamines cationiques monobenzéniques selon la revendication 1, caractérisée par le fait que les cycles des groupements insaturés Z de formule (II) sont choisis parmi les cycles pyrrolique, imidazolique, pyrazolique, oxazolique, thiazolique et triazolique.
  3. Nitrophénylénediamines cationiques monobenzéniques selon la revendication 1, caractérisée par le fait que les cycles des groupements insaturés Z de formule (III) sont choisis parmi les cycles pyridinique, pyrimidinique, pyrazinique, oxazinique et triazinique.
  4. Nitrophénylénediamines cationiques monobenzéniques selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée par le fait que dans la formule (IV) deux des radicaux  $R_8$ ,  $R_9$  et  $R_{10}$  forment un cycle pyrrolidinique, un cycle pipéridinique, un cycle pipérazinique ou un cycle morpholinique, ledit cycle pouvant être ou non substitué par un atome d'halogène, un radical hydroxyle, un radical alkyle en  $C_1$ - $C_6$ , un radical monohydroxyalkyle en  $C_1$ - $C_6$ , un radical polyhydroxyalkyle en  $C_2$ - $C_6$ , un radical nitro, un radical cyano, un radical cyanoalkyle en  $C_1$ - $C_6$ , un radical alcoxy en  $C_1$ - $C_6$ , un radical trialkyl( $C_1$ - $C_6$ )silanealkyle en  $C_1$ - $C_6$ , un radical amido, un radical aldéhyde, un radical carboxyle, un radical alkylcarbonyle en  $C_1$ - $C_6$ , un radical thio, un radical thioalkyle en  $C_1$ - $C_6$ , un radical alkyl( $C_1$ - $C_6$ )thio, un radical amino, un radical amino protégé par un radical alkyl( $C_1$ - $C_6$ )carbonyle, carbamyle ou alkyl( $C_1$ - $C_6$ )sulfonyle.
  5. Nitrophénylénediamines cationiques monobenzéniques selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisées par le fait que  $X^-$  est choisi parmi un atome d'halogène, un hydroxyde, un hydrogènesulfate, ou un alkyl( $C_1$ - $C_6$ )sulfate.
  6. Nitrophénylénediamines cationiques monobenzéniques selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisées par le fait qu'elles sont choisies parmi celles de formules (I), à (I)<sub>15</sub> suivantes :



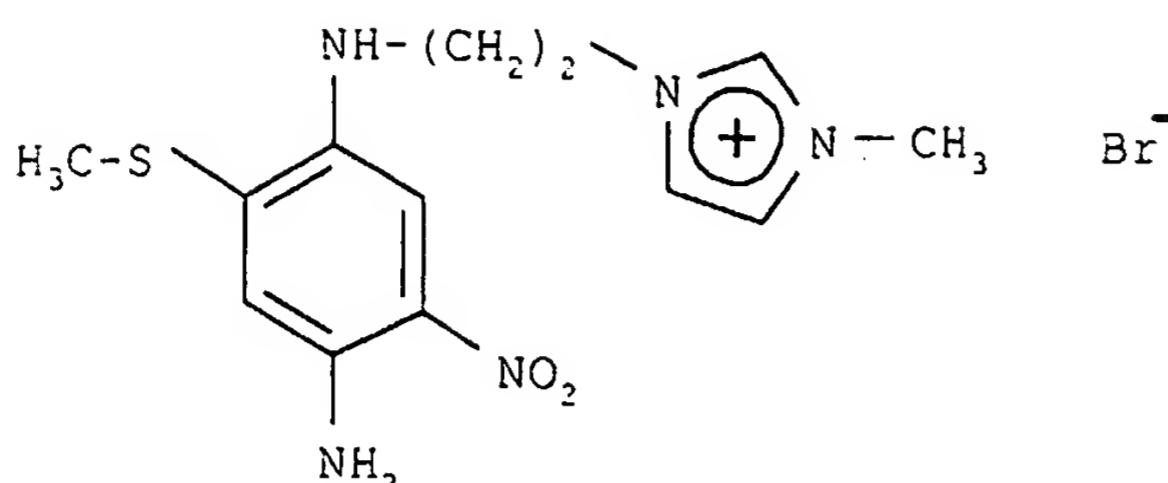


45

50

55

5

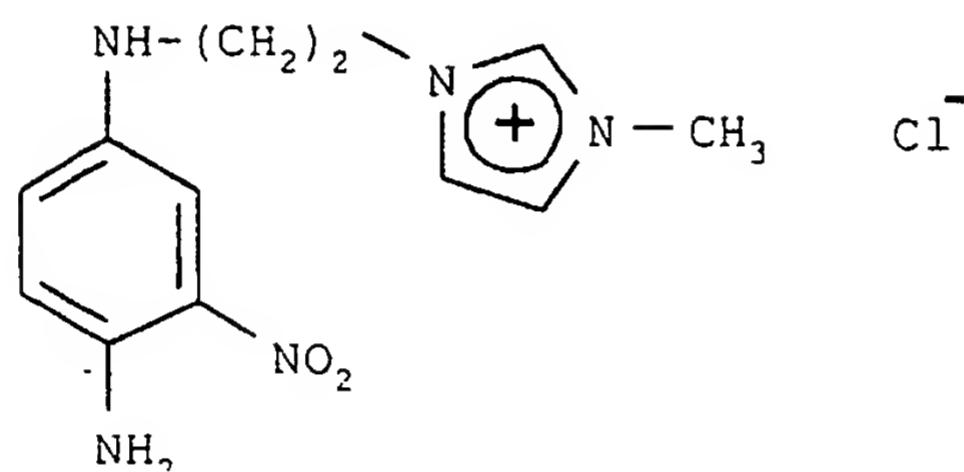
(I)<sub>5</sub>

10

15

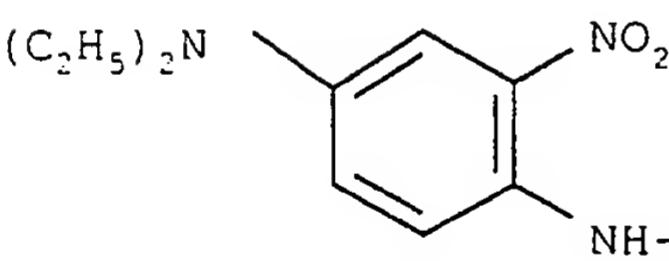
[ ]<sub>0</sub>

25

(I)<sub>6</sub>

30

35

[ ]<sub>0</sub>(I)<sub>7</sub>

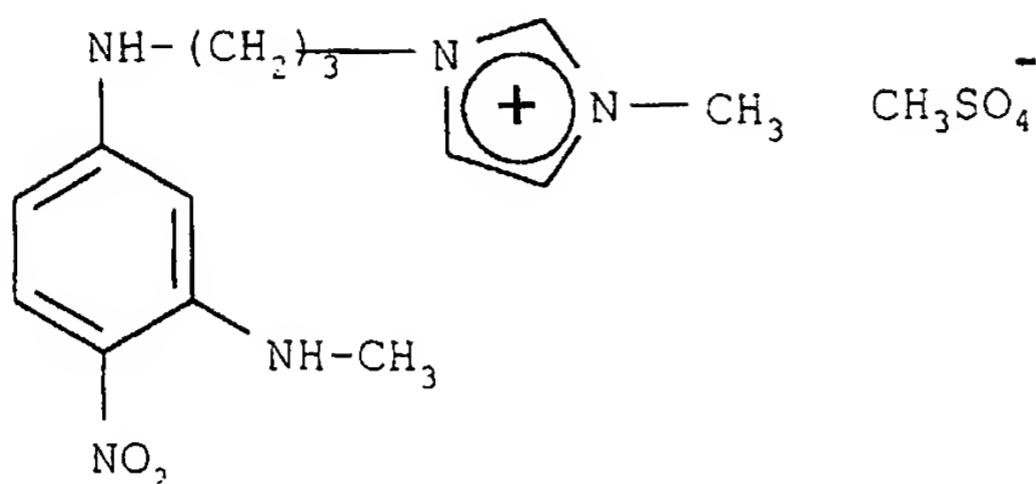
45

50

55

(I)<sub>8</sub>

5



10

15

20

25

30

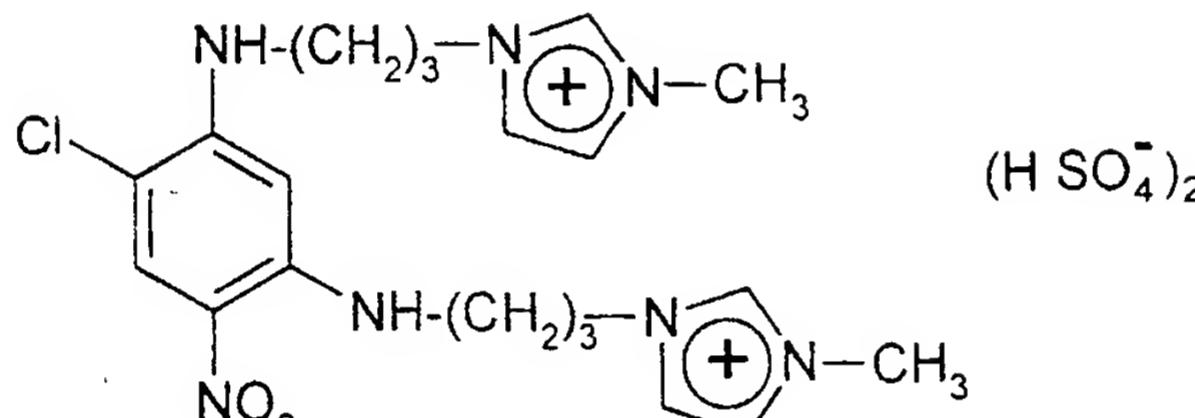
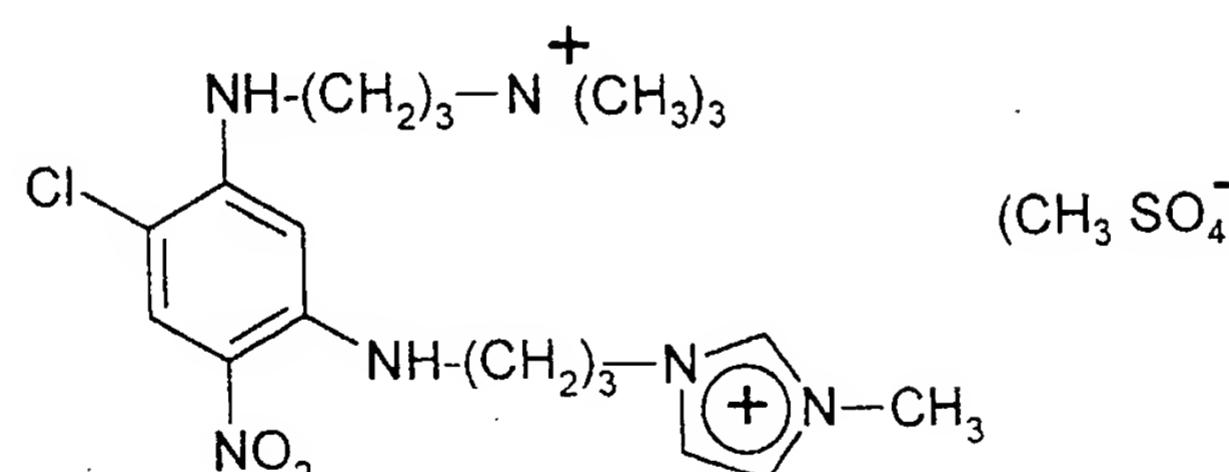
35

40

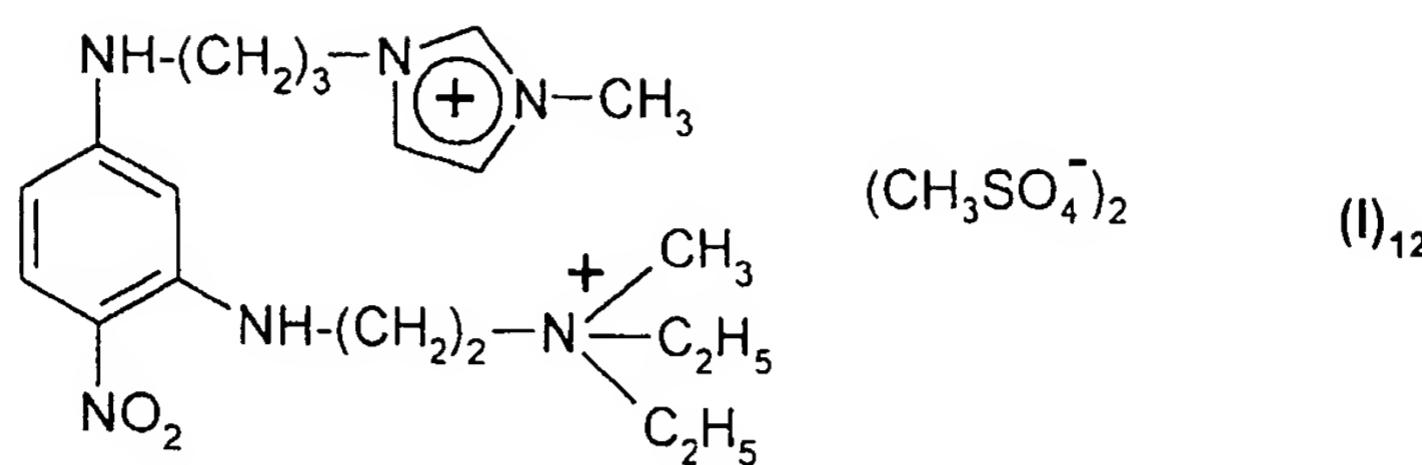
45

50

55

 $(\text{HSO}_4^-)_2$ (II)<sub>11</sub> $(\text{CH}_3\text{SO}_4^-)_2$ 

5



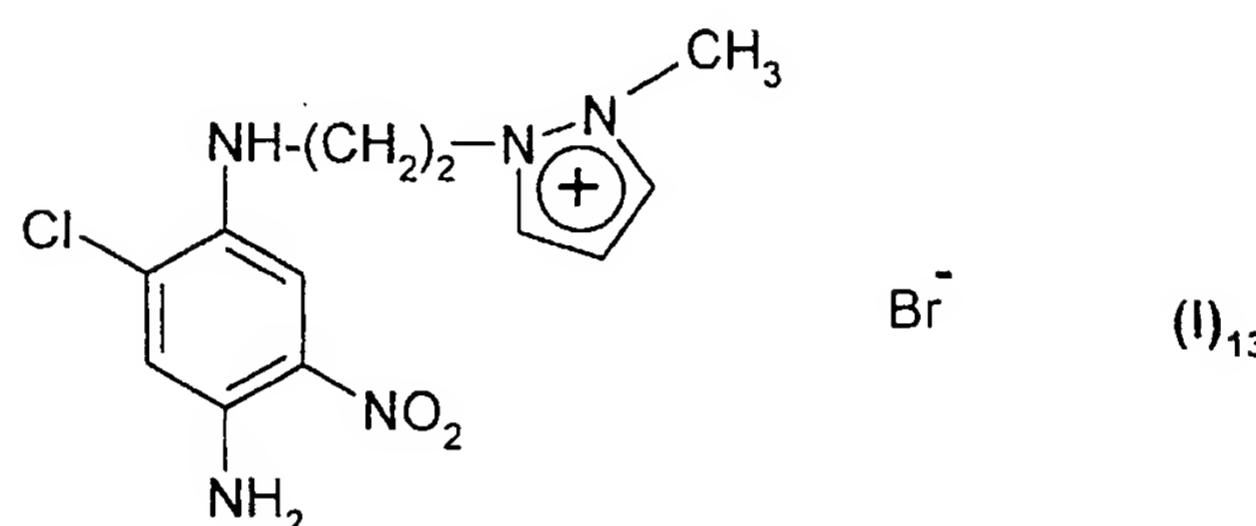
10

 $(\text{CH}_3\text{SO}_4^-)_2$ (I)<sub>12</sub>

15

O<sub>2</sub>

25

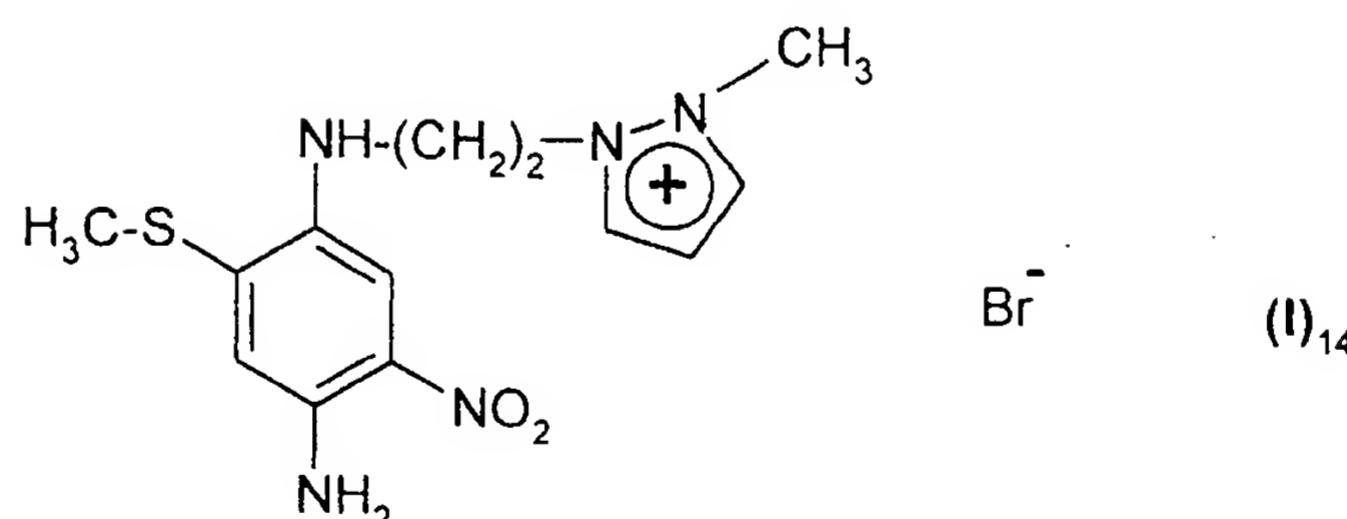
Br<sup>-</sup>(I)<sub>13</sub>

30

35

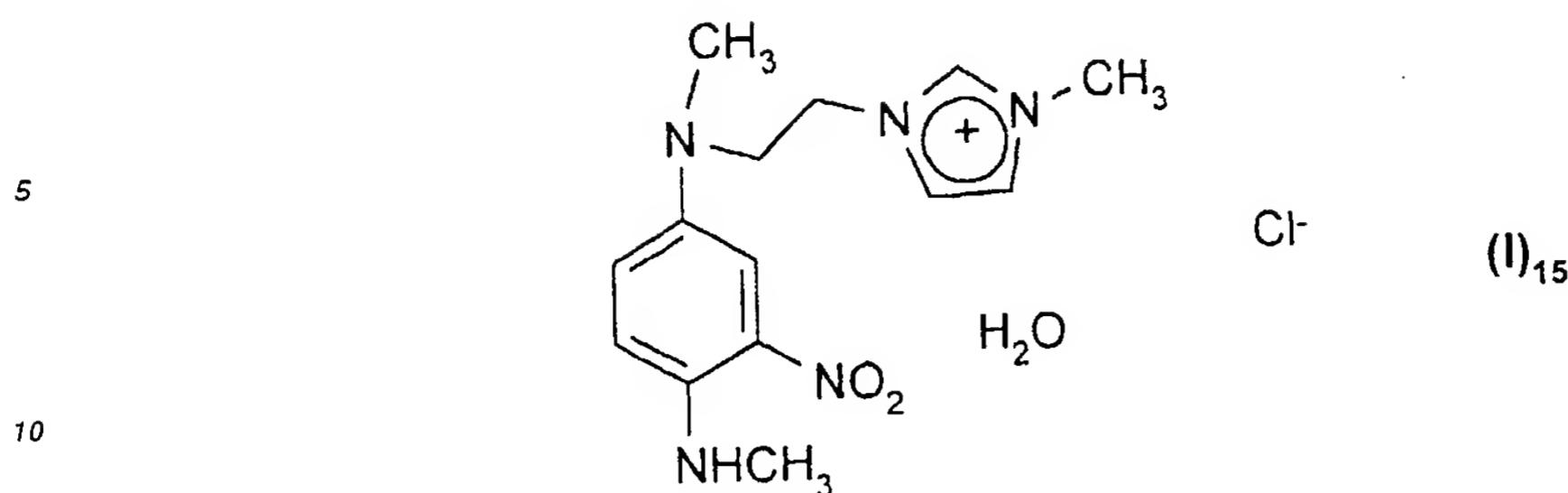
O<sub>2</sub>

45

Br<sup>-</sup>(I)<sub>14</sub>

50

55



- 15 7. Nitrophénylènediamines cationiques monobenzéniques selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisées par le fait que les sels d'addition avec un acide sont choisis parmi les chlorhydrates, les bromhydrates, les sulfates, les citrates, les succinates, les tartrates, les lactates et les acétates.

20 8. Utilisation des nitrophénylènediamines cationiques monobenzéniques de formule (I) telles que définies à l'une quelconque des revendications 1 à 7, à titre de colorants directs dans des, ou pour la fabrication de, compositions tinctoriales pour matières kératiniques, en particulier pour fibres kératiniques humaines et notamment les cheveux.

25 9. Composition de teinture pour matières kératiniques, caractérisée par le fait qu'elle contient, dans un milieu approprié pour la teinture, une quantité efficace d'au moins une nitrophénylènediamine cationique monobenzénique de formule (I) définie à l'une quelconque des revendications 1 à 7.

30 10. Composition de teinture directe pour fibres kératiniques humaines, et notamment les cheveux, caractérisée par le fait qu'elle contient, dans un milieu approprié pour la teinture, une quantité efficace d'au moins une nitrophénylènediamine cationique monobenzénique de formule (I) définie à l'une quelconque des revendications 1 à 7.

35 11. Composition selon les revendications 9 ou 10, caractérisée par le fait qu'elle a un pH compris entre 3 et 12.

12. Composition selon l'une quelconque des revendications 9 à 11, caractérisée par le fait que les nitrophénylènediamines cationiques monobenzéniques de formule (I) sont présentes dans une concentration allant de 0,005 à 12% en poids par rapport au poids total de la composition.

40 13. Composition selon la revendication 12, caractérisée par le fait que les nitrophénylènediamines cationiques monobenzéniques de formule (I) sont présentes dans une concentration allant de 0,05 à 6% en poids par rapport au poids total de la composition.

45 14. Composition selon l'une quelconque des revendications 9 à 13, caractérisée par le fait qu'elle contient d'autres colorants directs, choisis parmi des colorants nitrés benzéniques autres que les nitrophénylènediamines cationiques de formule (I) selon l'invention et tels que les nitrodiphénylamines, les nitroanilines, les éthers de phénols nitrés ou les nitrophénols, des nitropyridines, des colorants anthraquinoniques, des colorants mono- ou di-azotriarylméthaniques, aziniques, acridiniques, xanthéniques, ou des colorants métallifères.

50 15. Composition selon l'une quelconque des revendications 9 à 14, caractérisée par le fait que le milieu approprié pour la teinture est un milieu aqueux constitué par de l'eau et/ou des solvants organiques choisis parmi les alcools, les glycols et les éthers de glycol, dans des proportions comprises entre 1 et 40% en poids par rapport au poids total de la composition.

55 16. Procédé de teinture des fibres kératiniques et en particulier des fibres kératiniques humaines telles que les cheveux, par coloration directe, caractérisé par le fait qu'on applique la composition tinctoriale définie à l'une quelconque des revendications 9 à 15, sur les fibres kératiniques sèches ou humides, et qu'on sèche ces fibres sans rinçage intermédiaire.

17. Procédé de teinture des fibres kératiniques et en particulier des fibres kératiniques humaines telles que les cheveux, par coloration directe, caractérisé par le fait qu'on applique la composition tinctoriale définie à l'une quelconque des revendications 9 à 15, sur les fibres kératiniques sèches ou humides, et qu'on sèche ces fibres sans rinçage intermédiaire.

**EP 1 018 508 A1**

conque des revendications 9 à 15, sur les fibres kératiniques sèches ou humides, et qu'après avoir laissé agir la composition pendant 3 à 60 minutes environ, on rince les fibres, on les lave éventuellement, on les rince à nouveau puis on les sèche.

5

10

15

( )<sup>0</sup>

25

30

35

( )<sup>0</sup>

45

50

55



Office européen  
des brevets

## RAPPORT DE RECHERCHE EUROPEENNE

Numéro de la demande  
EP 99 40 3168

DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS			
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes	Revendication concernée	CLASSEMENT DE LA DEMANDE (Int.Cl.7)
A	EP 0 673 926 A (OREAL) 27 septembre 1995 (1995-09-27) * revendications *	1-17	C07D233/61 A61K7/13
A	GB 909 700 A (THERACHEMIE CHEMISCH THERAPEUTISCHE G.M.B.H.) 31 octobre 1962 (1962-10-31) * le document en entier *	1-17	
A	US 5 139 532 A (CHAN A C ET AL) 18 août 1992 (1992-08-18) * revendications *	1-17	
A	FR 2 520 358 A (OREAL) 29 juillet 1983 (1983-07-29) * revendications *	1-17	
D,A	GB 1 164 824 A (OREAL) 24 septembre 1969 (1969-09-24) * revendications *	1-17	
D,A	US 4 018 556 A (KALOPISSIS GREGOIRE ET AL) 19 avril 1977 (1977-04-19) * revendications *	1-17	DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (Int.Cl.7)
P,A	FR 2 766 178 A (OREAL) 22 janvier 1999 (1999-01-22) * revendications *	1-17	C07D A61K
<p>Le présent rapport a été établi pour toutes les revendications</p>			
Lieu de la recherche LA HAYE		Date d'achèvement de la recherche 11 avril 2000	Examinateur Chouly, J
CATEGORIE DES DOCUMENTS CITES X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : antériorité technologique O : divulgation non-écrite P : document intercalaire		T : théorie ou principe à la base de l'invention E : document de brevet antérieur, mais publié à la date de dépôt ou après cette date D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons & : membre de la même famille, document correspondant	

**ANNEXE AU RAPPORT DE RECHERCHE EUROPEENNE  
RELATIF A LA DEMANDE DE BREVET EUROPEEN NO.**

EP 99 40 3168

La présente annexe indique les membres de la famille de brevets relatifs aux documents brevets cités dans le rapport de recherche européenne visé ci-dessus.

Cesdits membres sont contenus au fichier informatique de l'Office européen des brevets à la date du

Les renseignements fournis sont donnés à titre indicatif et n'engagent pas la responsabilité de l'Office européen des brevets.

11-04-2000

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)		Date de publication
EP 0673926 A	27-09-1995	FR 2717801 A CA 2145343 A DE 69500217 D DE 69500217 T ES 2103144 T JP 2672277 B JP 7291920 A US 5735910 A US 5874618 A		29-09-1995 25-09-1995 15-05-1997 17-07-1997 16-08-1997 05-11-1997 07-11-1995 07-04-1998 23-02-1999
GB 909700 A		DE 1292784 B LU 36853 A NL 122875 C NL 236431 A US 3100739 A		13-08-1963
US 5139532 A	18-08-1992	CA 2080412 A DE 69209011 D DE 69209011 T EP 0544400 A ES 2085574 T US 5198584 A		28-05-1993 18-04-1996 07-11-1996 02-06-1993 01-06-1996 30-03-1993
FR 2520358 A	29-07-1983	LU 83900 A LU 84391 A AT 387212 B AT 22083 A AU 556627 B AU 1076283 A AU 6683286 A BE 895697 A CA 1191849 A CH 661501 A DE 3302534 A ES 519237 D ES 8406187 A GB 2113685 A, B GB 2129022 A, B IT 1203664 B JP 58164553 A NL 8300267 A US 4888025 A		02-09-1983 24-04-1984 27-12-1988 15-05-1988 13-11-1986 04-08-1983 16-04-1987 25-07-1983 13-08-1985 31-07-1987 04-08-1983 16-07-1984 01-11-1984 10-08-1983 10-05-1984 15-02-1989 29-09-1983 16-08-1983 19-12-1989
GB 1164824 A	24-09-1969	LU 51474 A BE 684859 A CH 457491 A		12-03-1968 30-01-1967

Pour tout renseignement concernant cette annexe : voir Journal Officiel de l'Office européen des brevets, No.12/82

**ANNEXE AU RAPPORT DE RECHERCHE EUROPEENNE  
RELATIF A LA DEMANDE DE BREVET EUROPEEN NO.**

EP 99 40 3168

La présente annexe indique les membres de la famille de brevets relatifs aux documents brevets cités dans le rapport de recherche européenne visé ci-dessus.  
Lesdits membres sont contenus au fichier informatique de l'Office européen des brevets à la date du

Les renseignements fournis sont donnés à titre indicatif et n'engagent pas la responsabilité de l'Office européen des brevets.

11-04-2000

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
GB 1164824 A		DE 1543810 A DE 1617698 A FR 1491617 A FR 1491677 A GB 1164825 A LU 49213 A NL 6610757 A NL 6610759 A AT 277414 B AT 278988 B AT 281222 B AT 279053 B BE 684863 A CH 510624 A CH 516507 A CH 518096 A CH 518902 A CH 519465 A CH 519466 A CH 524370 A DE 1617699 A DE 1569816 A FR 1506350 A IT 1048380 B JP 58002204 B LU 49214 A LU 50348 A NL 130871 C NL 7006131 A US 3867456 A US 3665036 A	26-02-1970 22-04-1971 20-11-1967 20-11-1967 24-09-1969 30-01-1967 31-01-1967 31-01-1967 29-12-1969 25-02-1970 25-05-1970 25-02-1970 30-01-1967 31-07-1971 15-12-1971 31-01-1972 15-02-1972 29-02-1972 29-02-1972 30-06-1972 29-07-1971 06-11-1969 07-03-1968 20-11-1980 14-01-1983 30-01-1967 27-07-1967 25-08-1970 18-02-1975 23-05-1972
US 4018556 A	19-04-1977	LU 50894 A LU 52201 A BE 690591 A CH 462187 A CH 462188 A CH 467623 A DE 1619615 A DE 1569817 A DE 1569818 A FR 1508405 A GB 1127080 A IT 1048381 B LU 49990 A NL 6616768 A	13-10-1967 08-05-1968 02-06-1967 17-09-1970 09-07-1970 10-09-1970 20-03-1968 20-11-1980 05-06-1967 05-06-1967

Pour tout renseignement concernant cette annexe : voir Journal Officiel de l'Office européen des brevets, No.12/82

**ANNEXE AU RAPPORT DE RECHERCHE EUROPEENNE  
RELATIF A LA DEMANDE DE BREVET EUROPEEN NO.**

EP 99 40 3168

La présente annexe indique les membres de la famille de brevets relatifs aux documents brevets cités dans le rapport de recherche européenne visé ci-dessus.

Lesdits membres sont contenus au fichier informatique de l'Office européen des brevets à la date du

Les renseignements fournis sont donnés à titre indicatif et n'engagent pas la responsabilité de l'Office européen des brevets.

11-04-2000

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
US 4018556 A		US 3904690 A US 3560136 A US 4155934 A	09-09-1975 02-02-1971 22-05-1979
FR 2766178 A	22-01-1999	AU 8735598 A EP 0928289 A WO 9903836 A	10-02-1999 14-07-1999 28-01-1999

EPO FORM P0480

Pour tout renseignement concernant cette annexe : voir Journal Officiel de l'Office européen des brevets, No.12/82

THIS PAGE BLANK (USPTO)